

N° d'ordre : 2581

# **THESE**

présentée

pour obtenir

**LE TITRE DE DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE**

École doctorale : Mécanique, Energétique, Génie Civil et Procédés

Spécialité : Génie des Procédés et Environnement

Par

**Christelle TISSERAND**

**ETUDE PAR CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE INVERSE DES  
PROPRIETES DE SURFACE DE DEUX FORMES  
CRISTALLOGRAPHIQUES D'ALUMINES : INFLUENCE DE  
DIFFERENTS PARAMETRES TELS L'HUMIDITE OU LE DOPAGE EN  
MAGNESIE**

Soutenue le 18 Décembre 2007 devant le jury composé de :

Mme PEZRON Isabelle	Président
M. DODDS John	Directeur de thèse
M. HAMDI Boualem	Rapporteur
M. VILLIERAS Frédéric	Rapporteur
M. BALARD Henri	Membre
M. BONNEAU Lionel	Membre
Mme CALVET Rachel	Membre



---

## Remerciements

*Je tiens tout d'abord à remercier Jacques Fages, directeur du laboratoire de m'avoir accueillie au sein de RAPSODEE.*

*Je remercie Mr Bonneau pour la collaboration scientifique qu'il a établi avec le laboratoire et qui m'a permis de travailler sur ce projet.*

*J'apporte ma gratitude à Messieurs Frédéric Villiéras et Boualem Hamdi pour avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse, ainsi qu'à Madame Isabelle Pezron d'avoir accepté d'être membre du jury de ma thèse.*

*Je tiens à remercier également mon directeur de thèse, John Dodds, pour m'avoir intégrée au sein de son équipe et pour la confiance qu'il m'a accordée pendant ces trois années.*

*J'apporte mes plus sincères remerciements à Rachel Calvet pour l'aide scientifique, le soutien quotidien, et la précieuse aide qu'elle a pu m'apporter dans les moments difficiles, c'était un réel plaisir de travailler avec toi.*

*Un grand merci à Henri Balard pour sa collaboration scientifique, son aide et ses précieux conseils.*

*Et puis je voudrais également remercier grandement toute l'équipe avec laquelle j'ai travaillé : les enseignants chercheurs, notamment Laurence Galet, Fabienne Espitalier, et les techniciens, Sylvie, Séverine, Lolo, Philippe, Vincent, Olivier ainsi que les secrétaires, Anne-Marie, Elisabeth. Merci pour votre aide et votre bonne humeur. Un grand merci également à Florian pour m'avoir apporté son aide en programmes de calculs.*

*Sans oublier mes collègues de bureau Carol, Renaud (grâce à qui j'ai pu autant progressé en programmation LaTeX et Matlab), Serkan, ainsi que mes collègues thésards, Yamina, Clémence, ... et tous ceux que j'ai pu cautoyer pendant ces trois années.*

*Enfin je remercie particulièrement mes parents et mes amis albigeois et savoyards qui ont toujours cru en moi et qui ont contribué à ma réussite.*

---

# Table des matières

Table des matières	I
Table des figures	V
Nomenclature	XV
INTRODUCTION	3
<b>I Les alumines</b>	<b>7</b>
<b>1 Bibliographie</b>	<b>9</b>
1.1 Différentes formes d'alumines . . . . .	9
1.2 Méthodes d'obtention et propriétés générales de l'alumine . . . . .	10
1.2.1 Hydroxydes et oxyhydroxydes . . . . .	10
1.2.2 Les alumines de transition . . . . .	11
1.2.3 L'alumine $\alpha$ ou alumine calcinée . . . . .	11
1.2.4 Transformations thermiques des hydroxydes et des oxyhydroxydes d'aluminium . . . . .	12
1.3 Propriétés chimiques des alumines . . . . .	12
1.3.1 Les différents types de fonctions de surface . . . . .	12
1.3.2 Réactivité chimique des alumines . . . . .	14
<b>2 Présentation et caractérisation des alumines étudiées</b>	<b>17</b>
2.1 Procédé de fabrication des alumines Baïkowski . . . . .	17
2.2 Description des différentes alumines Baïkowski étudiées . . . . .	19
2.3 Applications des alumines Baïkowski . . . . .	21
<b>II Energie de surface d'un solide</b>	<b>23</b>
<b>3 Notion d'énergie de surface d'un solide</b>	<b>25</b>
3.1 Interactions intermoléculaires . . . . .	25

3.1.1	Interactions de Van der Waals . . . . .	25
3.1.2	Autres interactions . . . . .	26
3.2	Energie de surface d'un solide . . . . .	27
<b>4</b>	<b>Détermination de l'énergie de surface d'un solide</b>	<b>29</b>
4.1	La mouillabilité : Interactions d'un liquide sur un solide . . . . .	29
4.1.1	Tension superficielle d'un liquide . . . . .	29
4.1.2	Interface solide-liquide . . . . .	30
4.1.3	Détermination de l'énergie de surface par mouillabilité . . . . .	31
4.2	Adsorption gazeuse . . . . .	35
4.2.1	Théorie de l'adsorption . . . . .	35
4.2.2	Analyse qualitative des isothermes . . . . .	36
<b>III</b>	<b>Théorie de la Chromatographie Gazeuse Inverse</b>	<b>41</b>
<b>5</b>	<b>La CGI à Dilution Infinie</b>	<b>43</b>
5.1	Théorie de la CGI-DI . . . . .	43
5.1.1	Grandeurs expérimentales . . . . .	44
5.1.2	La thermodynamique appliquée à la CGI-DI . . . . .	45
5.1.3	La composante dispersive de l'énergie de surface $\gamma_S^d$ . . . . .	48
5.1.4	L'indice de morphologie . . . . .	49
5.1.5	Le paramètre d'interaction spécifique $I_{sp}$ . . . . .	52
5.1.6	Les constantes d'acidité et de basicité . . . . .	53
5.2	Etat de l'art sur les travaux réalisés en CGI-DI sur les alumines . . . . .	54
<b>6</b>	<b>La CGI à Concentration Finie</b>	<b>57</b>
6.1	Méthode par élution . . . . .	57
6.1.1	Principe . . . . .	57
6.1.2	Test de réversibilité . . . . .	59
6.1.3	Equation du bilan massique . . . . .	60
6.2	Méthode par Analyse Frontale . . . . .	61
6.2.1	Principe . . . . .	61
6.2.2	Détermination des quantités adsorbées et désorbées . . . . .	62
6.3	Fonctions de distribution . . . . .	64
6.3.1	Notion d'hétérogénéité de surface . . . . .	64
6.3.2	Notion d'isotherme complexe . . . . .	66
6.3.3	Notion d'isotherme locale . . . . .	66
6.3.4	Notion d'échelle d'énergie . . . . .	67
6.3.5	L'approximation de la condensation . . . . .	68
6.3.6	Correction de l'énergie d'interaction latérale . . . . .	70

<b>IV</b>	<b>Partie expérimentale</b>	<b>77</b>
<b>7</b>	<b>Les caractéristiques principales des alumines étudiées</b>	<b>79</b>
7.1	Granulométrie des échantillons . . . . .	79
7.2	Masse volumique $\rho$ . . . . .	79
7.3	Surface spécifique $s$ . . . . .	80
7.4	La Diffraction des rayons X . . . . .	80
7.5	La Microscopie Electronique à Balayage . . . . .	82
7.6	Analyse chimique de surface . . . . .	83
<b>8</b>	<b>Les techniques d'analyse</b>	<b>85</b>
8.1	La CGI-DI . . . . .	85
8.1.1	Mise en forme de la poudre d'alumine $\gamma$ . . . . .	85
8.1.2	Conditions expérimentales en CGI-DI . . . . .	85
8.1.3	Préparation des colonnes . . . . .	86
8.2	La CGI-CF . . . . .	86
8.2.1	Méthode par élution . . . . .	87
8.2.2	Méthode par analyse frontale . . . . .	87
8.2.3	Choix des molécules sondes . . . . .	89
8.3	La CGI en présence d'humidité . . . . .	89
8.4	La DVS . . . . .	90
8.5	Exploitation des isothermes de CGI-CF et DVS . . . . .	91
8.6	La montée capillaire . . . . .	92
<b>V</b>	<b>Energie de surface des alumines étudiées par mouillabilité et adsorption gazeuse</b>	<b>95</b>
<b>9</b>	<b>Caractérisation des alumines par CGI-DI</b>	<b>97</b>
9.1	Mise en forme et influence de la compaction . . . . .	97
9.2	Manipulations préliminaires . . . . .	99
9.3	Influence de la nature et des traitements subis par les alumines sur les paramètres de CGI-DI . . . . .	100
9.3.1	Influence de la nature des alumines . . . . .	100
9.3.2	Influence des traitements subis par les alumines (dopage, broyage, traitement thermique) . . . . .	103
9.4	Discussion . . . . .	105

<b>10 Isothermes de sorption</b>	<b>109</b>
10.1 Tracé des isothermes de sorption . . . . .	109
10.1.1 Isothermes de sorption de vapeurs organiques (octane, toluène, dioxanne) obtenues par CGI méthode par élution et DVS . . .	109
10.1.2 Isothermes de sorption de vapeur d'eau obtenues par CGI par analyse frontale et DVS . . . . .	116
10.2 Energie de surface . . . . .	119
10.2.1 Calcul de la composante dispersive de l'énergie de surface $\gamma_S^d$ .	119
10.2.2 Calcul de la composante spécifique de l'énergie de surface $\gamma_S^{sp}$ et de l'énergie de surface totale du solide $\gamma_S$ . . . . .	120
10.2.3 Discussion . . . . .	126
10.3 Fonctions de distribution . . . . .	129
10.3.1 Influence de la nature de l'alumine sur leur hétérogénéité de surface . . . . .	130
10.3.2 Influence des traitements subis par les alumines (dopage, broyage, traitement thermique) . . . . .	132
10.3.3 Discussion . . . . .	135
 <b>VI Influence de l'humidité relative sur les propriétés de surface des alumines par CGI</b>	 <b>139</b>
 11 Etat de l'art sur les travaux d'adsorption de vapeur d'eau en CGI	141
12 Influence de l'humidité relative sur l'énergie et l'hétérogénéité de surface des alumines	147
12.1 Influence de l'eau sur l'énergie de surface des alumines $\gamma$ BT25 et $\alpha$ CRA6 . . . . .	147
12.1.1 Mesures réalisées en CGI-DI . . . . .	147
12.1.2 Mesures réalisées en CGI-CF . . . . .	149
12.2 Influence de l'eau sur l'hétérogénéité de surface des alumines $\gamma$ BT25 et $\alpha$ CRA6 . . . . .	150
12.3 Discussion . . . . .	155
 <b>DISCUSSION GENERALE</b>	 <b>159</b>
 <b>CONCLUSION</b>	 <b>167</b>
 <b>BIBLIOGRAPHIE</b>	 <b>169</b>
 Annexes	177



A	Coefficient de réponse détecteur	177
B	Détermination des caractéristiques de l'isotherme de sorption obtenu par CGI-CF	179
C	Méthodes de résolution des équations	185
D	Approximations de Rudzinski-Jagiello	189
E	Comparaison des isothermes de sorption obtenues en CGI-CF et DVS	197
F	Effet du dopage et du lavage sur les isothermes par unité de masse obtenues en DVS	199
G	Effet du dopage et du lavage sur les isothermes par unité de surface obtenues en DVS	201



# Table des figures

1.1	Dénomination des alumines . . . . .	9
1.2	Représentation des feuilletts de trihydroxydes d'aluminium . . . . .	10
1.3	Différentes formes cristallines des alumines en fonction de la température	12
2.1	Sites octaédriques et tétraédriques d'une structure cubique face centrée	18
2.2	Filiation des différentes alumines étudiées . . . . .	21
4.1	Lame de Wilhelmy plongée dans un liquide (vue de côté) . . . . .	30
4.2	Etat d'équilibre d'une goutte de liquide sur un solide . . . . .	32
4.3	Schéma montée capillaire . . . . .	33
4.4	Principales isothermes d'adsorption . . . . .	36
5.1	Principe de l'injection de molécules sondes en CGI-DI . . . . .	44
5.2	Détermination du temps net de rétention . . . . .	45
5.3	Variation de l'énergie libre d'adsorption en fonction du nombre d'atomes de carbone, $n_c$ , des sondes n-alcanes . . . . .	47
5.4	Variation de $RT\ln(V_n)$ en fonction de l'indice de topologie $\chi_T$ pour des sonde alcanes linéaires, cycliques et ramifiés pour une silice cris- talline : H-magadiite . . . . .	52
5.5	Determination de la variation d'enthalpie libre spécifique d'une sonde polaire également appelée $I_{sp}$ . . . . .	52
6.1	Isothermes de sorption et formes des pics chromatographiques . . . . .	58
6.2	Allures des pics chromatographiques obtenus pour des quantités crois- santes de sondes injectées dans le cas d'une isotherme de type II . . . . .	58
6.3	Chromatogramme expérimental et le pic de thermodésorption associé	59
6.4	Détermination de l'isotherme de désorption à partir d'un chromato- gramme . . . . .	61
6.5	Chromatogramme typique d'analyse frontale, mesure de la hauteur du plateau, des aires d'adsorption $S_{ads}$ et de désorption $S_{des}$ . . . . .	62
6.6	Fonction de distribution d'octane à la surface d'une alumine $\gamma$ (BT25) et d'une alumine $\alpha$ (GEA6) . . . . .	65
6.7	Représentation schématique d'une surface hétérogène "patchwork" . . . . .	66

6.8	Evolution du taux de recouvrement pour une isotherme locale de Langmuir en fonction de la pression $P$ et de son logarithme . . . . .	67
6.9	Représentation des fonctions $\theta_r(\varepsilon_c, P, T)$ et $\theta_{CA}(\varepsilon_c, P, T)$ dans l'espace des énergies caractéristiques pour $T \gg 0$ K . . . . .	69
6.10	Comparaison de la FDCA théorique (B) calculée à partir de l'équation de Langmuir et de la FDCA expérimentale (A) obtenue pour la sonde isopropanol, pour un noir de carbone, à 40°C . . . . .	70
6.11	Comparaison de la FDCA théorique (B) calculée à partir de l'équation de Langmuir et de la FDCA expérimentale (A) obtenue pour la sonde pyridine, pour un noir de carbone, à 40°C . . . . .	71
6.12	Représentation schématique de l'évolution du recouvrement d'une surface solide par un nombre croissant de molécules adsorbées, à gauche dans le cas d'une distribution aléatoire, à droite pour une distribution patchwork . . . . .	72
6.13	Evolution d'une FDCA ( $\chi_{CA}^P$ ) calculée pour un mode de distribution patchwork des sites d'adsorption en fonction de l'énergie latérale d'interaction globale $E_L$ variant de 0 à 8 kJ.mol <sup>-1</sup> . . . . .	73
6.14	Lissage de la FDCA expérimentale (A) de l'isopropanol sur le noir de carbone par une FDCA "patchwork" (B) pour une énergie latérale égale à 4,2 kJ.mol <sup>-1</sup> et un maximum à 18,8 kJ.mol <sup>-1</sup> . . . . .	74
6.15	Lissage de la FDCA expérimentale (A) de la pyridine sur le noir de carbone par une FDCA "patchwork" (B) pour une énergie latérale égale à 5,2 kJ.mol <sup>-1</sup> et un maximum égal à 20,6 kJ.mol <sup>-1</sup> . . . . .	74
7.1	Spectres de diffraction RX des alumines $\gamma$ BT25, SN12, SN6 et S30CR	81
7.2	Spectres de diffraction RX de différentes alumines $\alpha$ dopées ou non en magnésie et lavées ou non en surface . . . . .	82
7.3	Photographie MEB de l'alumine $\gamma$ BT25 . . . . .	83
7.4	photographie MEB de l'alumine $\alpha$ GEA6 . . . . .	83
8.1	Le générateur d'humidité . . . . .	88
8.2	Montage du générateur d'humidité couplé au chromatographe en configuration gaz sec . . . . .	88
8.3	Montage du générateur d'humidité couplé au chromatographe en configuration gaz humide . . . . .	88
8.4	Principe de la DVS . . . . .	90
8.5	Tracé de $\frac{N}{P}$ en fonction de $P$ pour le calcul de $\pi_e$ en CGI-CF pour l'alumine BT25 avec l'octane . . . . .	91
8.6	Tracé de $\frac{N}{P}$ en fonction de $P$ pour le calcul de $\pi_e$ en DVS pour l'alumine BT25 avec l'octane . . . . .	91

9.1	Graphes de $\chi_{exp}$ en fonction de $\chi_T$ pour l'alumine $\gamma$ BT25 avec les sondes cyclohexane (Cyclo6), 2,3,4-triméthylpentane (2,3,4-TMP), 2,5-diméthylhexane (2,5-DMH) et cyclooctane (Cyclo8) pour les différentes pressions de compaction . . . . .	98
9.2	Spectres de diffraction RX des aluminas $\gamma$ BT25 comprimés à différentes pressions (présentés sur des plans différents) . . . . .	106
10.1	Isothermes de sorption, par unité de masse, de l'octane et du toluène, obtenues pour les aluminas $\gamma$ BT25 et $\alpha$ GEA6 par CGI-CF et DVS .	109
10.2	Isothermes de désorption, par unité de surface, de l'octane et du toluène, obtenues pour les aluminas $\gamma$ BT25 et $\alpha$ GEA6 par CGI-CF par élution . . . . .	110
10.3	Isothermes de sorption, par unité de masse, de l'octane et du toluène, obtenues pour les aluminas $\gamma$ par CGI-CF . . . . .	111
10.4	Isothermes de sorption, par unité de masse, de l'octane et du toluène, obtenues pour les aluminas $\alpha$ par CGI-CF . . . . .	111
10.5	Isothermes de désorption, par unité de surface, de l'octane et du toluène, obtenues pour les aluminas $\gamma$ par CGI-CF . . . . .	112
10.6	Isothermes de désorption, par unité de surface, de l'octane et du toluène, obtenues pour les aluminas $\alpha$ par CGI-CF . . . . .	112
10.7	Isothermes de désorption, par unité de masse et par unité de surface, du dioxanne, obtenues pour les aluminas $\gamma$ BT25 et $\alpha$ GEA6 par CGI-CF . . . . .	113
10.8	Isothermes de désorption, par unité de masse, du dioxanne, obtenues pour les aluminas $\gamma$ et $\alpha$ par CGI-CF . . . . .	113
10.9	Isothermes de désorption, par unité de surface, du dioxanne, obtenues pour les aluminas $\gamma$ et $\alpha$ par CGI-CF . . . . .	114
10.10	Isothermes d'adsorption d'eau, par unité de masse de solide, pour les aluminas $\gamma$ BT25 et $\alpha$ GEA6 . . . . .	117
10.11	Isothermes d'adsorption d'eau par unité de surface pour les aluminas $\gamma$ BT25 et $\alpha$ GEA6 . . . . .	117
10.12	Isothermes d'adsorption et désorption, par unité de masse, obtenues à l'eau pour les aluminas $\gamma$ BT25 et $\alpha$ GEA6 en CGI-AF et DVS . .	118
10.13	Influence de la cristallographie sur les fonctions de distribution en énergie des sites des aluminas $\gamma$ BT25 et $\alpha$ GEA6 . . . . .	130
10.14	Influence du lavage de surface sur les fonctions de distribution en énergie des sites des aluminas $\gamma$ S30CR et S15CRX . . . . .	131
10.15	Influence du lavage de surface sur les fonctions de distribution en énergie des sites des aluminas $\alpha$ GEA6 et GEA6lavée . . . . .	131
10.16	Influence de la taille des cristallites sur les fonctions de distribution en énergie des sites des aluminas $\alpha$ GEA6 et GE6 . . . . .	132
10.17	Influence du dopage sur les fonctions de distribution en énergie des sites des aluminas $\gamma$ . . . . .	132

10.18	Influence du dopage en magnésie sur les fonctions de distribution en énergie des sites des deux aluminés $\gamma$ BT25 et S30CR . . . . .	133
10.19	Influence du dopage en magnésie sur les fonctions de distribution en énergie des sites des aluminés $\alpha$ CRA6 et CRA6D500 . . . . .	133
10.20	Influence du dopage sur les fonctions de distribution en énergie des sites des aluminés $\alpha$ GE6, GE6D225 et GE3D2 . . . . .	134
10.21	Influence du broyage sur les fonctions de distribution en énergie des sites des aluminés $\alpha$ CRA6 et GEA6 . . . . .	134
10.22	Influence du traitement thermique sur les fonctions de distribution en énergie des sites des aluminés $\alpha$ GEA6 et GEA10 . . . . .	135
11.1	Fonctions de distribution de l'illite et la kaolinite obtenues pour différents pourcentages d'humidité avec les sondes pyridine et propan-2-ol . . .	143
11.2	Fonctions de distribution d'une silice pour différents pourcentages d'humidité . . . . .	145
12.1	Variation de $RT\ln(V_n)$ en fonction de $\chi_T$ pour les alcanes linéaires, ramifiés et cycliques sur l'alumine $\gamma$ BT25 pour trois pourcentages d'humidité 0%, 11% et 28% . . . . .	148
12.2	Variation de $RT\ln(V_n)$ en fonction de $\chi_T$ pour les alcanes linéaires, ramifiés et cycliques sur l'alumine $\alpha$ CRA6 pour trois pourcentages d'humidité 0%, 11% et 26% . . . . .	149
12.3	Constantes BET mesurés, avec l'octane, le toluène, le dioxanne et le dichlorométhane sur les aluminés $\gamma$ BT25 et $\alpha$ CRA6, en fonction de l'humidité du gaz vecteur . . . . .	150
12.4	Evolution des indices d'hétérogénéité mesurés, avec l'octane, le toluène, le dioxanne et le dichlorométhane sur les aluminés $\gamma$ BT25 et $\alpha$ CRA6, en fonction de l'humidité du gaz vecteur . . . . .	151
12.5	Evolution des fonctions de distribution des aluminés $\gamma$ BT25 et $\alpha$ CRA6 avec le taux d'humidité avec la sonde apolaire octane . . . . .	152
12.6	Evolution des fonctions de distribution des aluminés $\gamma$ BT25 et $\alpha$ CRA6 avec le taux d'humidité avec la sonde toluène . . . . .	153
12.7	Evolution des fonctions de distribution des aluminés $\gamma$ BT25 avec le taux d'humidité avec la sonde acide dichlorométhane . . . . .	154
12.8	Evolution des fonctions de distribution de l'alumine $\gamma$ BT25 et $\alpha$ CRA6 avec le taux d'humidité avec la sonde basique dioxanne . . . . .	154
12.9	Comparaison des fonctions de distribution, à taux d'humidité égal, des aluminés $\gamma$ BT25 et $\alpha$ CRA6 avec la sonde basique dioxanne . . .	155
12.10	Comparaison des fonctions de distribution des aluminés $\gamma$ BT25 et $\alpha$ GEA6 obtenues avec l'octane . . . . .	159
12.11	Comparaison des fonctions de distribution des aluminés $\gamma$ BT25 (non dopée) et S30CR (dopée) obtenues avec le dioxanne . . . . .	160
12.12	Comparaison des fonctions de distribution des aluminés $\alpha$ GE6 (non dopée) et GE3D2 (dopée) obtenues avec l'octane et le dioxanne . . .	161

12.13	Comparaison des fonctions de distribution des aluminés $\alpha$ CRA6 (non dopée) et CRA6D500 (dopée) obtenues avec l'octane et le dioxanne . . . . .	161
12.14	Comparaison des fonctions de distribution des aluminés $\gamma$ S15CRX et $\alpha$ GEA6lavec obtenues avec l'octane et le dioxanne . . . . .	161
12.15	Comparaison des fonctions de distribution, à taux d'humidité égal, des aluminés $\gamma$ BT25 et $\alpha$ CRA6 avec la sonde basique dioxanne . . . . .	163
12.16	Comparaison des fonctions de distribution, à taux d'humidité égal, des aluminés $\gamma$ BT25 et $\alpha$ CRA6 avec la sonde basique dioxanne . . . . .	164
B.1	Transformée BET de l'isotherme de désorption obtenue par CGI-CF d'une poudre d'alumine . . . . .	181
B.2	Correction de l'adsorption multicouche d'une isotherme expérimentale : cas d'une isotherme expérimentale de l'octane à 35°C sur l'alumine $\gamma$ BT25, et de l'isotherme corrigée de l'adsorption multicouche . . . . .	182
C.1	Dérivée logarithmique de l'isotherme d'adsorption de l'argon sur une goethite et sa décomposition en trois composantes selon la méthode D.I.S avec attribution des deux composantes principales aux faces cristallines 001 et 101 . . . . .	185
C.2	Evolution de la fonction de distribution calculée à partir d'une isotherme simulée en fonction du paramètre de régularisation d'après Szombathely, 1992 . . . . .	186
C.3	Fonction de distribution théorique calculée à partir d'une isotherme simulée . . . . .	187
D.1	Extrapolation droite et gauche à zéro de la FDCA expérimentale, obtenue pour un noir de carbone avec la sonde pyridine . . . . .	192
D.2	Représentation de la FDCA extrapolée obtenue pour un noir de carbone avec la pyridine . . . . .	192
D.3	Lissage de la FDCA par transformée de inverse de Fourier pour un noir de carbone avec la sonde pyridine . . . . .	193
D.4	Transformée de Fourier de la dérivée seconde de la FDCA . . . . .	193
D.5	FDRJ d'ordre 0, 2 et 4 calculées pour la désorption de l'octane sur l'alumine $\gamma$ BT25 . . . . .	194
D.6	Accumulation de cinq FDRJ d'ordre 0, 2 et 4, calculées pour un noir de carbone avec la pyridine . . . . .	195
D.7	FDRJ d'ordre 0, 2 et 4 obtenues par accumulation de trois FDRJ d'ordre 0, 2 et 4 puis regroupement et lissage calculées pour l'alumine $\gamma$ BT25 avec la sonde octane . . . . .	195
E.1	Isothermes de sorption, par unité de masse, de l'octane et du toluène, obtenues pour les aluminés $\gamma$ et $\alpha$ par CGI-CF et DVS . . . . .	197
F.1	Isothermes de sorption, par unité de masse, de l'octane et du toluène, obtenues pour les aluminés $\gamma$ et $\alpha$ par DVS . . . . .	199

G.1 Isothermes de sorption, par unité de masse, de l'octane et du toluène, obtenues pour les alumines $\gamma$ et $\alpha$ par DVS . . . . .	201
---	-----



# Nomenclature



## Symboles romans :

$a_{CH_2}$	aire occupée par un groupement méthylène adsorbé à la surface d'un solide
B	constante de Langmuir
c	concentration de la sonde
$c_e$	concentration de la sonde en entrée de colonne
$c_s$	concentration de la sonde en sortie de colonne
$c_{t_r}$	concentration de la sonde au temps $t_r$
C	constante
$C_{BET}$	constante BET
$C_w$	constante dans l'équation de washburn modifiée appelée constante d'appareillage
D	coefficient de diffusion
$D_c$	débit corrigé du gaz vecteur
$D_m$	débit mesuré du gaz vecteur
$E_a$	énergie correspondant aux interactions entre la première couche de gaz adsorbée et la surface du solide
$E_l$	énergie correspondant aux interactions entre les différentes couches de gaz adsorbées
g	accélération gravitationnelle
G	énergie libre
h	constante de Planck
$h_l$	hauteur d'un front de liquide
$h_{t_r}$	hauteur du signal au temps $t_r$
$I_{hetero}$	indice d'hétérogénéité
$I_{irr}$	indice d'irréversibilité
$I_m(\chi_T)$	indice de morphologie selon Balard
$I_M$	indice de morphologie selon Balard et Papirer
$I_M(\chi_T)$	indice de morphologie calculé à partir des indices de Wiener
$I_{SL}^P$	composante de l'énergie de surface relative aux interactions non dispersives entre un Solide et un Liquide
$I_{sp}$	paramètre d'interaction spécifique
j	coefficient de James-Martin
k	constante de Boltzmann
$k_{-1}$	constante cinétique de désorption
$k_m$	coefficient de réponse massique du détecteur
$k_v$	coefficient de réponse volumique du détecteur
K	constante de Henry
$K_i$	constante
$K_A$	constante d'acidité du solide considéré
$K_D$	constante de basicité du solide considéré
$K_1$	constante de valeur proche de l'unité
m	masse d'une molécule adsorbable
$m_a$	masse d'adsorbant
$m_{inj}$	masse de molécule sonde injectée

M	masse moléculaire
n	nombre de domaines homogènes nécessaire pour décrire l'ensemble de la surface hétérogène (CGI-CF)
$n_c$	nombre d'atomes de carbone des sondes alcanes injectées
$N_{ads}$	quantité adsorbée
$N_{des}$	quantité désorbée
$N(P,T)$	isotherme d'adsorption
$N_0$	nombre total de sites d'adsorption d'une surface hétérogène ou encore la quantité adsorbée à la monocouche
$\mathcal{N}$	nombre d'Avogadro
p	périmètre d'un solide
P	pression
$P_c$	pression caractéristique
$P_c^i$	pression caractéristique du $i^{ème}$ domaine homogène
$P_e$	pression en entrée de colonne
$P_s$	pression en sortie de colonne
$P_0$	pression de vapeur saturante du gaz
$P_{atm}$	pression atmosphérique
$P_{H_2O}$	pression de vapeur saturante de l'eau
$P_{me}$	poids du ménisque
$P_{sat}$	pression dans la saturateur
$P_{t_r}$	pression partielle de la sonde au temps $t_r$
r	distance entre deux molécules
$r_p$	rayon poreux moyen
R	constante des gaz parfaits
s	surface spécifique d'un solide
$S_{ads}$	aire du front d'adsorption
$S_{des}$	aire du front de désorption
$S_{pic}$	aire du pic chromatographique
$S_{rv}$	aire du pic chromatographique ou aire réversible
$S_{th}$	aire du pic de thermodésorption
t	temps de montée capillaire
$t_0$	temps mort de la colonne
$t_n$	temps net de rétention de la sonde injectée
$t_r$	temps de rétention de la sonde injectée
T	température
$T_a$	température ambiante
$T_c$	température de la colonne
$T_g$	température de transition vitreuse
$U_{De}$	potentiel d'interaction lié aux forces de Debye
$U_K$	potentiel d'interaction lié aux forces de Keesom
$U_d$	potentiel d'interaction lié aux forces de London
v	vitesse de pénétration d'un liquide dans un lit de poudre
$V_g$	volume de rétention spécifique
$V_{inj}$	volume de sonde injecté
$V_n$	volume net de rétention de la sonde injectée

$V_{n+1}$	volume net de rétention d'une sonde alcane linéaire à (n+1) atomes de carbone
w	indice de Wiener
$w_m$	gain en masse d'une colonne de poudre en montée capillaire
$W_a$	travail d'adhésion entre la surface du solide et les vapeurs de liquide
$W_a^{CH_2}$	travail d'adhésion qui existe entre un solide et un alcane
$W_{clivage}$	énergie nécessaire pour réaliser réversiblement le clivage d'une unité de surface, dans un plan parallèle à la surface considérée
$W_{SL}$	énergie réversible d'adhésion Solide-Liquide
x	pression relative $\frac{P}{P_0}$

## Symboles grecs :

$\alpha$	polarisabilité d'une molécule
$\chi_{CA}$	fonction de distribution dans le cadre de l'approximation de la condensation
$\chi_{exp}$	paramètre mesuré expérimentalement
$\chi_T$	paramètre qui traduit le nombre de groupements $CH_2$ et $CH_3$ que devrait comporter un alcane linéaire pour interagir avec une surface de la même manière qu'une molécule ramifiée
$\chi(i)$	nombre de sites du $i^{ème}$ domaine d'adsorption
$\chi(\varepsilon_c^i)$	fonction de distribution
$\Delta\chi_T$	différence entre $\chi_{exp}$ et $\chi_t$
$\Delta G_a$	variation de l'enthalpie libre d'adsorption
$\Delta G_a^0$	variation standard de l'enthalpie libre d'adsorption
$\Delta G_a^{CH_2}$	incrément d'enthalpie libre d'adsorption par groupement méthylène
$\Delta G_a^M$	soustraction de l'enthalpie libre d'adsorption d'un l'alcane cyclique ou branché à l'enthalpie libre d'adsorption d'un hypothétique alcane linéaire
$\Delta G_a^d$	variation de la composante dispersive de l'enthalpie libre d'adsorption
$\Delta G_a^{sp}$	variation de la composante spécifique de l'enthalpie libre d'adsorption
$\Delta H_a$	variation d'enthalpie d'adsorption
$\Delta H_a^{sp}$	variation de la composante spécifique de l'enthalpie d'adsorption
$\Delta P$	différence de pression
$\Delta S_a^{sp}$	variation de la composante spécifique de l'entropie d'adsorption
$\eta$	viscosité d'un liquide
$\eta_{He}(T)$	viscosité de l'hélium à la température T
$\gamma_{CH_2}$	énergie de surface d'une substance constituée uniquement de groupements méthylène
$\gamma_L^+$	paramètre accepteur d'électrons de la composante spécifique de la tension de surface d'un liquide
$\gamma_L^-$	paramètre donneur d'électrons de la composante spécifique de la tension de surface d'un liquide
$\gamma_L^d$	composante dispersive de la tension de surface d'un liquide

$\gamma_L^p$	composante polaire de la tension de surface d'un liquide
$\gamma_{LV}$	tension de surface d'un liquide au contact de l'air
$\gamma_L^{LW}$	composante de la tension de surface d'un liquide relative aux forces de Van der Waals
$\gamma_S$	énergie de surface d'un solide
$\gamma_S^+$	paramètre accepteur d'électrons de la composante spécifique de l'énergie de surface d'un solide
$\gamma_S^-$	paramètre donneur d'électrons de la composante spécifique de l'énergie de surface d'un solide
$\gamma_S^{AB}$	composante acide-base de l'énergie de surface d'un solide
$\gamma_S^d$	composante dispersive de l'énergie de surface d'un Solide
$\gamma_S^{De}$	composante de l'énergie de surface d'un solide relative aux interactions de Debye
$\gamma_S^h$	composante de l'énergie de surface relative aux interactions polaires et aux liaisons hydrogène
$\gamma_S^H$	composante de l'énergie de surface d'un solide relative aux interactions de type liaisons hydrogène
$\gamma_S^K$	composante de l'énergie de surface d'un solide relative aux interactions de Keesom
$\gamma_S^{LW}$	composante de l'énergie de surface d'un solide relative aux forces de Van der Waals
$\gamma_{SL}$	énergie de surface de l'interface Solide-Liquide
$\gamma_S^{sp}$	composante de l'énergie de surface relative aux interactions spécifiques
$\Gamma$	nombre de molécules par unité de surface
$\mu$	moment dipolaire d'une molécule
$\nu$	fréquences propres d'oscillations électroniques
$\pi_e$	pression d'étalement
$\Pi_0$	pression d'étalement de référence
$\rho$	masse volumique
$\rho_L$	densité d'un liquide
$\sigma$	coefficient de condensation
$\sigma_m$	l'aire moléculaire de l'adsorbable
$\theta$	angle de contact entre un solide et un liquide
$\theta_{CA}$	taux de recouvrement dans l'approximation de la condensation
$\theta_r^i(P, T)$	taux de recouvrement relatif des sites du $i^{ème}$ domaine d'adsorption, à une pression P et une température T, appelé isotherme locale d'adsorption
$\theta_r$	taux de recouvrement
$\varepsilon_c$	chaleur d'adsorption lorsque $P = P_c$
$\varepsilon_c^i$	chaleur d'adsorption lorsque $P = P_c^i$

# Introduction

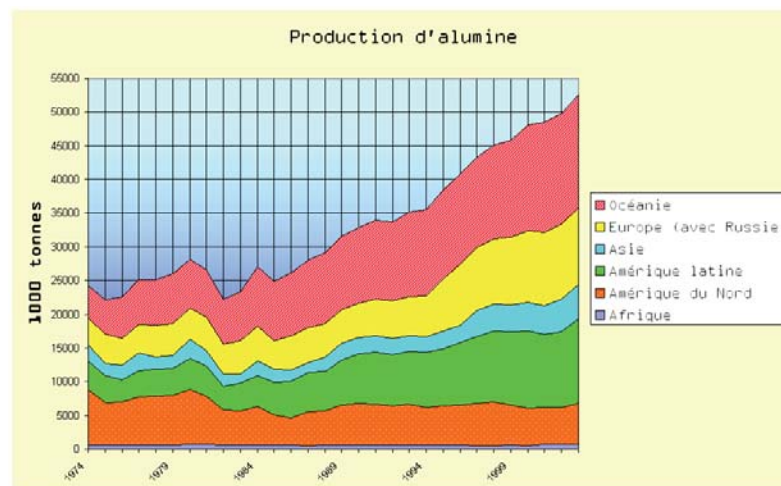




L'histoire de l'alumine se confond avec celle de l'alun dont elle a pris le nom et les marchés, témoins les papetiers américains qui appellent encore aujourd'hui alun le sulfate d'aluminium. L'alun se forme partout où une roche schisteuse ou une terre argileuse se trouvent au contact de l'acide sulfurique résultant de l'oxydation des minéraux sulfurés ou de fumerolles volcaniques. Il était connu et recherché par les Sumériens, Egyptiens, Grecs et Romains pour ses propriétés astringentes. L'élément aluminium est le métal le plus abondant dans la nature, il occupe 8% des 45 km de la croûte terrestre. Il vient avant le fer (5%) et après le silicium (28%).

L'alumine existe à l'état naturel dans le minerai d'où on l'extrait : la bauxite, sous les formes hydrargillite, boehmite ou diaspore. On la trouve également dans l'éméri, le corindon, le rubis, le saphir (des variétés de l'oxyde).

En 1987 [1] ainsi qu'en 1990 [2], la production annuelle d'alumine était de 30 millions de tonnes, elle a atteint 58 millions de tonnes en 2006. La figure ci-dessous présente l'évolution de la production d'alumine entre 1974 et 2004 pour différents continents [3]. Les chiffres témoignent de l'essor de la production de ce produit.



La majeure partie, 90% de la production, est utilisée pour la préparation de l'aluminium. Le complément est destiné à des applications utilisant certaines propriétés de l'alumine.

Baïkowski Chimie, s'inscrit comme le leader mondial dans la production des aluminés ultrapurs et propose un vaste choix d'oxydes minéraux pour céramiques techniques : biocéramiques ou pièces translucides. Cependant les propriétés de surface de ces aluminés sont peu connues. De deux cristallographies différentes ( $\gamma$  et  $\alpha$ ), elles diffèrent également par leur surface spécifique, la taille des cristallites, la nature des exogènes en surface... Certaines ont subi un dopage en magnésie dont le taux peut varier, d'autres un broyage sous jets d'air pour satisfaire les différentes applications de ces solides.

Une caractéristique essentielle des aluminés  $\gamma$  est une aptitude élevée à la coulabilité. Cependant cette coulabilité est affectée par la persistance d'agglomérats, ceux-ci sont supposés résulter de fortes charges électrostatiques sur cet oxyde développant une surface spécifique de l'ordre de  $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Afin de dissiper ces charges il est commun de faire adsorber par l'alumine une certaine quantité d'eau qui assure la

”décharge” de l’oxyde (dissipation des charges) ainsi qu’une modification probable de l’activité des sites de surface. Tout cela se fait chez l’industriel de façon empirique puisqu’aucune mesure de ces pertes de charges électrostatiques ni des forces de sites n’ont été effectuées ; par contre dans certaines conditions cela permet d’améliorer la coulabilité.

Ce travail de thèse a été mené dans le cadre d’une collaboration scientifique avec la société Baïkowski en vue de répondre à sa réelle problématique. L’objectif a été d’apporter de plus amples connaissances sur les propriétés de surfaces et notamment l’énergie de surface ou l’hétérogénéité de surface des alumines Baïkowski pour que cette société puisse mieux maîtriser certaines étapes de procédé et offrir des propriétés optimales pour certaines applications clients.

La technique de caractérisation retenue pour cette étude est la Chromatographie Gazeuse Inverse (CGI). Elle peut se décliner en deux méthodes, la Dilution Infinie (DI) et la Concentration Finie (CF). La première a fait l’objet de précédents travaux au laboratoire sur du talc et des silices. L’intérêt de ce travail a été l’implantation au laboratoire RAPSODEE de la technique de CGI-CF et son application aux calculs des énergies de surface et à l’étude de l’hétérogénéité de surface sur des solides, les alumines, non encore examinés par cette technique. En vue de confirmer la validité de cette méthode de caractérisation, elle a été comparée à deux autres méthodes, une basée sur l’adsorption gazeuse, la sorption dynamique de vapeur (DVS), et une autre sur la mouillabilité, la montée capillaire. De plus, grâce à l’utilisation d’un gaz vecteur chargé en humidité, la CGI nous a permis d’étudier l’évolution des sites d’adsorption apolaire et polaire sous l’influence de l’humidité en vue de comprendre les phénomènes d’amélioration de coulabilité suite à des manipulations empiriques en présence d’humidité réalisées sur le site de production.

Dans une première partie, nous présentons les alumines, solides naturels, puis le procédé de production des alumines Baïkowski ainsi que leurs applications.

Dans une seconde partie nous abordons les énergies de surface, définition et calculs, énergies mesurées par mouillabilité ou adsorption gazeuse.

La troisième partie traite de la théorie de la CGI, avec un premier chapitre consacré à la description de la Dilution Infinie et un second à la Concentration Finie.

La quatrième partie expose la partie expérimentale de ce travail, avec d’une part la présentation des caractéristiques des alumines étudiées (surface spécifiques, granulométrie...) et d’autre part les conditions expérimentales de CGI, DVS et montée capillaire.

La cinquième partie concerne d’une part la présentation des résultats d’énergies de surface et indices de morphologie obtenus en DI et d’autre part l’exploitation des isothermes en CF. La confrontation des résultats de CGI avec ceux obtenus par deux autres méthodes de caractérisation, la DVS et la montée capillaire et le

tracé des fonctions de distribution en CF sont également présentés dans cette partie.

La cinquième et dernière partie s'intéresse à l'influence de l'humidité sur les propriétés de surface des alumines avec une étude des énergies de surface par DI et CF en présence de gaz chargé en humidité et au tracé des fonctions de distribution dans ces mêmes conditions.



# Première partie

## Les alumines



# Chapitre 1

## Bibliographie

### 1.1 Différentes formes d'alumines

En 1957, un congrès sur la nomenclature des alumines a proposé les dénominations présentées dans le tableau 1.1 [4]. Il faut rajouter à ces différentes formes d'alumines d'autres produits. Le gel amorphe et le gel pseudo-boehmite sont deux formes symétriques. Les alumines bêta prime et bêta seconde sont en fait des polyaluminates de sodium de composition  $Na_2O, 11Al_2O_3$  et  $Na_2O, 5Al_2O_3$ . La famille des alumines de transition : gamma tétragonale, gamma cubique, delta, êta, thêta, kappa, rhô et khi est formée de toutes les alumines obtenues par décomposition thermique des hydroxydes ou des oxyhydroxydes d'aluminium, à l'exception de l'alumine alpha. Il ne faut pas oublier de citer le rubis et le saphir, deux pierres précieuses recherchées depuis la préhistoire. Ce sont des monocristaux de corindon colorés par des traces d'oxyde de fer, de titane et de chrome.

Dénomination minéralogique	Composition chimique	Dénomination cristallographique
Bayérite	Trihydroxyde d'aluminium	$\alpha - Al(OH)_3$
Nordstrandite	Trihydroxyde d'aluminium	$\beta - Al(OH)_3$
Gibbsite ou Hydrargillite	Trihydroxyde d'aluminium	$\gamma - Al(OH)_3$
Diaspore	Oxyhydroxyde d'aluminium	$\alpha - AlOOH$
Boehmite	Oxyhydroxyde d'aluminium	$\gamma - AlOOH$
Corindon	Oxyde d'aluminium	$\alpha - Al_2O_3$

FIG. 1.1: Dénomination des alumines

Les formes cristallographiques les plus courantes de l'alumine sont les phases  $\gamma$  et  $\eta$ . Elles sont généralement obtenues par déshydratation thermique de la boehmite ou de la bayérite.

Les trois oxydes d'aluminium, bayérite, nordstrandite et hydrargillite, ont une structure cristallographique voisine. Les atomes d'aluminium, situés dans un plan, occupent 2/3 des sites octaédriques compris entre deux plans d'atomes d'oxygène en réseau hexagonal compact. Ces deux plans d'oxygène peuvent être représentés par deux lettres A et B. Dans la bayérite, l'empilement des feuillets est de type AB AB

AB AB...., c'est donc la structure la plus compacte et la plus dense. L'empilement dans la nordstrandite est de type intermédiaire AB BA BA AB... Celui de l'hydrargillite a l'empilement le moins compact de type AB BA AB BA... Ces feuillets AB sont liés par des ponts hydrogène (un atome d'hydrogène situé entre deux atomes d'oxygène) comme le montre la figure 1.2.

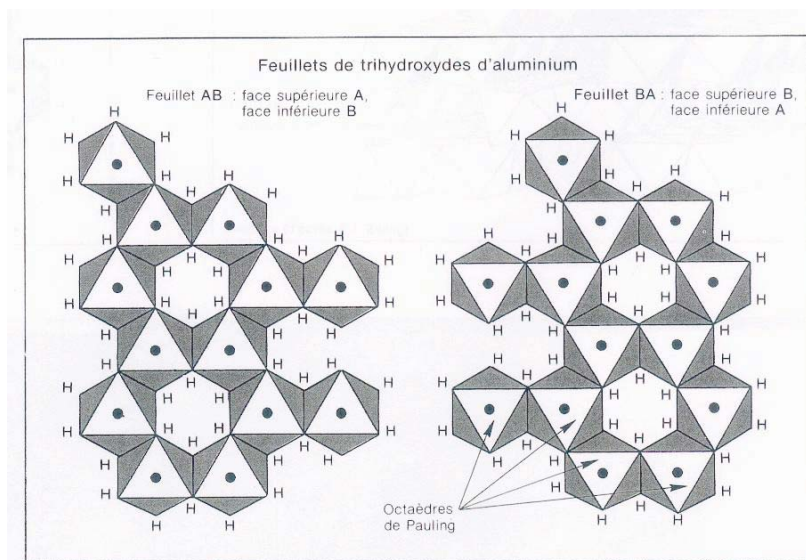


FIG. 1.2: Représentation des feuillets de trihydroxydes d'aluminium

## 1.2 Méthodes d'obtention et propriétés générales de l'alumine

### 1.2.1 Hydroxydes et oxyhydroxydes

#### 1.2.1.1 La bayérite

La bayérite est rarement rencontrée à l'état naturel. La première mise en évidence de bayérite naturelle, confirmée par la diffraction des rayons X, date de 1963. Au laboratoire, elle peut être fabriquée en hydrolysant un alcoolate d'aluminium à une température inférieure à 40°C. La bayérite produite industriellement est destinée à la préparation de catalyseurs ou à d'autres applications qui nécessitent un trihydroxyde d'aluminium de très haute pureté.

#### 1.2.1.2 La nordstrandite

Elle a été synthétisée pour la première fois par Van Nordstrand, depuis elle a été observée à l'état naturel dans des sols rouges tropicaux. Hauschild a préparé de la nordstrandite très pure en laissant réagir des composés hydrolysables de l'aluminium avec une solution aqueuse d'éthylène diamine. La nordstrandite n'est pas produite industriellement.



### 1.2.1.3 L'hydrargillite

L'hydrargillite est le constituant principal des bauxites des régions tropicales. Les bauxites d'Amérique du Nord et d'Europe en contiennent également. L'hydrargillite est préparée grâce au procédé Bayer qui consiste à attaquer la bauxite à chaud par de la soude qui ne dissout que l'alumine sous forme d'aluminate, puis à déplacer l'équilibre par dissolution et refroidissement conduisant à la cristallisation du trihydroxyde d'aluminium. C'est un produit important qui sert en majeure partie, après sa calcination, dans la fabrication de l'aluminium. L'hydrargillite sert aussi comme charge pour le papier, charge ignifuge et renforçante pour des matières plastiques et des caoutchoucs.

### 1.2.1.4 Le diaspore

Il est rencontré dans les bauxites grecques, roumaines, russes et chinoises. Longtemps, il a été admis que le diaspore ne pouvait être synthétisé par voie hydrothermale qu'à une température supérieure à 400°C. Cependant en présence de goethite, c'est-à-dire de  $\alpha$ -FeOOH, on peut obtenir, par croissance épitaxiale, le diaspore à une température inférieure à 100°C. En présence de goethite, de même structure cristallographique que le diaspore, l'énergie de nucléation de celui-ci est diminuée. Le diaspore n'est pas synthétisé industriellement.

### 1.2.1.5 La boehmite

Elle est le constituant majeur de nombreuses bauxites méditerranéennes. La boehmite peut être précipitée en neutralisant une solution d'aluminate à une température voisine ou légèrement supérieure à 100°C. La boehmite de synthèse, fine et cristallisée, est un précurseur pour les alumines de transition utilisées comme adsorbant.

## 1.2.2 Les alumines de transition

Ce sont des produits de synthèse obtenus par décomposition thermique des hydroxydes ou oxyhydroxydes d'aluminium. Chaque structure de départ donne lieu à une filiation thermique différente. Toutes les structures de départ, excepté le diaspore, passent par au moins deux formes de transition quand la température augmente. La forme basse température est très désordonnée par la perte d'eau, la forme haute température est mieux ordonnée. Les hétérogénéités granulométriques du produit de départ, thermiques et cinétiques pendant la décomposition thermique, rendent impossible l'isolation des formes pures.

## 1.2.3 L'alumine $\alpha$ ou alumine calcinée

L'emeril qui est le représentant naturel de l'alumine  $\alpha$  est une roche métamorphique constituée essentiellement de corindon. Cette roche, réduite en poudre, est utilisée comme abrasif. L'ensemble des applications des alumines calcinées représente le quart de la production d'alumine. L'oxyde d'aluminium ou alumine  $\alpha$  est le stade

ultime de la décomposition thermique des hydroxydes quels qu'ils soient. Le taux de transformation dépend du temps de séjour en température de l'alumine. En quelques heures à plus de 1250°C la transformation est complète.

### 1.2.4 Transformations thermiques des hydroxydes et des oxyhydroxydes d'aluminium

Comme cela vient d'être présenté, les oxydes et hydroxydes d'aluminium se modifient lors de traitements thermiques. Selon leurs origines chimiques et les températures de traitement, l'alumine peut se présenter sous différentes formes cristallines. La figure 1.3 présente ces différentes formes en fonction de la température de chauffe.

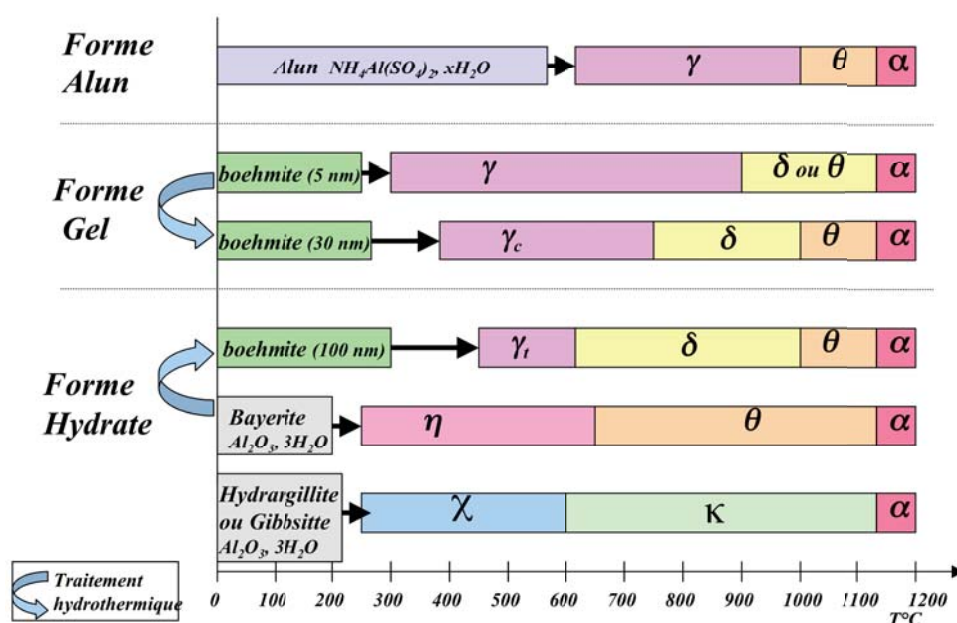


FIG. 1.3: Différentes formes cristallines des alumines en fonction de la température

## 1.3 Propriétés chimiques des alumines

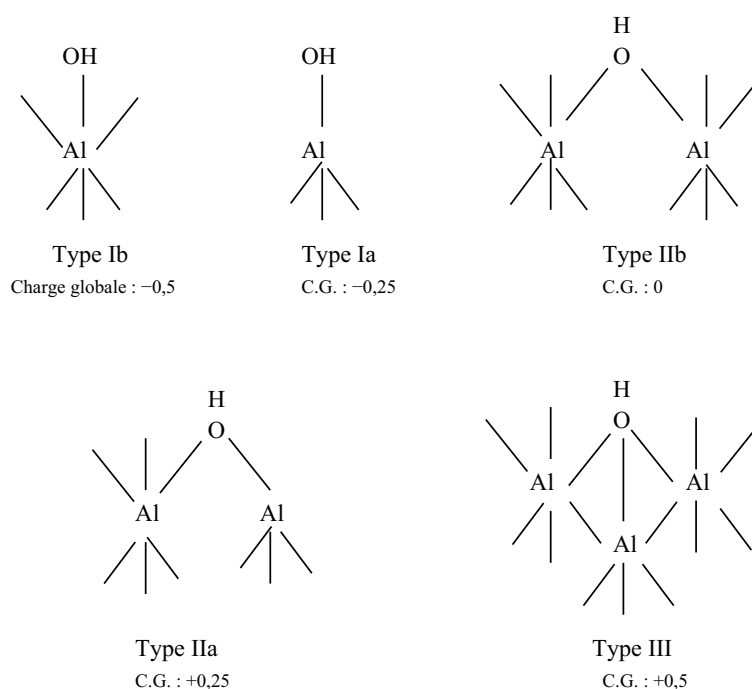
### 1.3.1 Les différents types de fonctions de surface

La présence d'hydroxyles ou groupes aluminols en surface des alumines ainsi que les sites acides de Lewis  $Al^+$  et  $Al-O^-$ , qui présentent une lacune électronique très électrophile, permettent d'expliquer en grande partie la réactivité chimique superficielle des alumines. Cette réactivité des hydroxyles est fortement influencée par leur environnement électronique.

Les différents types d'hydroxyles vont être présentés maintenant. Une façon connue pour faire évoluer la teneur en hydroxyles consiste à soumettre les alumines à un traitement thermique. L'élimination progressive des hydroxyles a été examinée par plusieurs auteurs qui ont avancé divers modèles.

Le plus ancien et le plus simple est celui de Peri [5]. Il s'applique à l'alumine  $\gamma$ . Cet auteur admet que la face cristalline (100) est la plus exposée et que pour une surface complètement hydratée, les ions  $Al^{3+}$  sont situés dans les sites octaédriques localisés au dessous de chaque groupement hydroxyle de surface. Pour un taux de déshydratation supérieur à 67%, les espèces  $Al^+$  et  $Al-O$ , isolées les unes des autres, sont créées. Quand il n'existe plus de groupes hydroxyles adjacents, les hydroxyles restants ne peuvent se situer que dans cinq environnements différents (ce qui se traduirait notamment par la présence de cinq bandes hydroxyles dans le spectre I.R.).

Knözinger et al. [6] ont affiné le modèle de Peri en considérant aussi les faces (111) et (110). Ces auteurs exposent clairement la méthode qui leur a permis de calculer la charge globale portée par un atome d'oxygène de surface ou un groupement hydroxyle de surface. Ils ont ainsi caractérisé cinq types d'hydroxyles de surface, d'acidité croissante. L'hydroxyle de type Ib porte une charge globale de  $-0,5$  et l'atome d'oxygène de cet hydroxyle n'a qu'un atome voisin en coordinence octaédrique : c'est l'hydroxyle le plus basique car sa charge globale est la plus faible. L'hydroxyle le plus acide est celui de type III où l'atome d'oxygène a trois atomes d'aluminium voisins en coordinence octaédrique et où l'hydroxyle porte une charge de  $+0,5$ . Le résultat le plus important est que l'on peut observer au maximum cinq types d'hydroxydes sur la surface des alumines. Leur existence et leur abondance relative dépendent des contributions des différentes faces à la surface du cristal, mais aussi de l'état d'hydratation de cette surface.



### 1.3.2 Réactivité chimique des alumines

On peut trouver les alumines à l'état naturel dans les bauxites sous forme d'hydrargillite, de boehmite et de diaspore, ainsi que dans les oxydes : emeri, corindon, rubis et saphir. Cette présence à l'état naturel prouve la stabilité de ces composés. L'aluminium est instable thermodynamiquement en présence d'oxygène ou d'eau. Ainsi la réaction suivante est très exothermique :



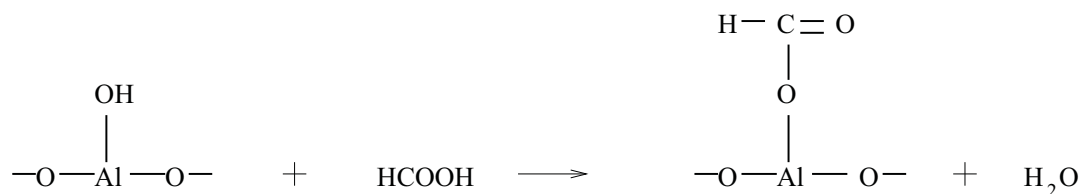
Elle libère 1675 kJ par mole d'alumine formée. Seule une couche protectrice d'alumine existant toujours en pratique à la surface de l'aluminium peut rendre ce métal utilisable à air ambiant. En général, l'alumine ne sera donc pas réduite par des réactions chimiques simples.

#### 1.3.2.1 Acidité et basicité selon Brönsted

L'action d'un acide et plus précisément la cinétique d'attaque peuvent éventuellement nous renseigner sur le degré d'organisation superficielle de l'oxyde. Sur une alumine, deux types d'acidité ou de basicité peuvent se distinguer : l'acidité de Brönsted qui se rencontre en milieu aqueux et l'acidité de Lewis.

L'ion  $Al^{3+}$  en solution aqueuse est incolore ; il précipite vers pH 3,9 et repasse en solution de pH 9 à pH 12, suivant la façon dont il a évolué, en donnant l'anion  $Al(OH)_4^-$  incolore. Aux pH compris entre 3 et 10, il y a en solution toute une gamme d'ions  $Al(OH)^{2+}$  et  $Al(OH)_2^+$ .

L'existence de sites basiques permet ainsi d'expliquer la fixation d'un acide organique sur l'alumine. Sur un site fortement basique, l'acide formique va se dissocier, puis on observera la formation du formiate : c'est une réaction typique de formation d'un sel.

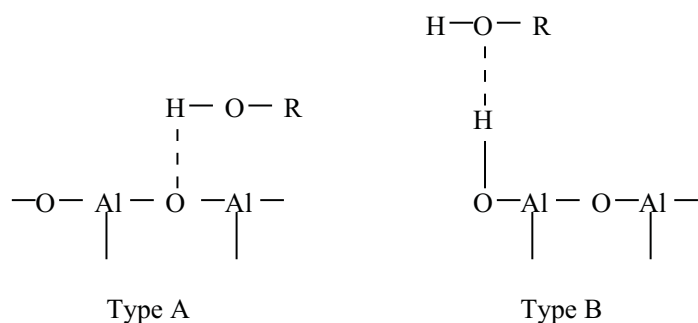


#### 1.3.2.2 Acidité et basicité de Lewis

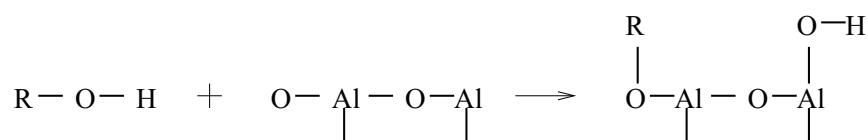
Selon la température de conditionnement ou de prétraitement thermique, il existe déjà à la surface des alumines, des sites accepteurs (acide de Lewis) et des sites donneurs (base de Lewis) d'électrons. Aux températures de calcinations supérieures à 500 et 600°C, les sites  $Al^+$  et  $Al-O^-$  apparaissent suite à la rupture d'une liaison Al-O-Al. Les premiers ont des propriétés d'accepteurs d'électrons et les seconds fonctionnent comme des donneurs d'électrons.

### 1.3.2.3 Réactivité vis à vis des alcools

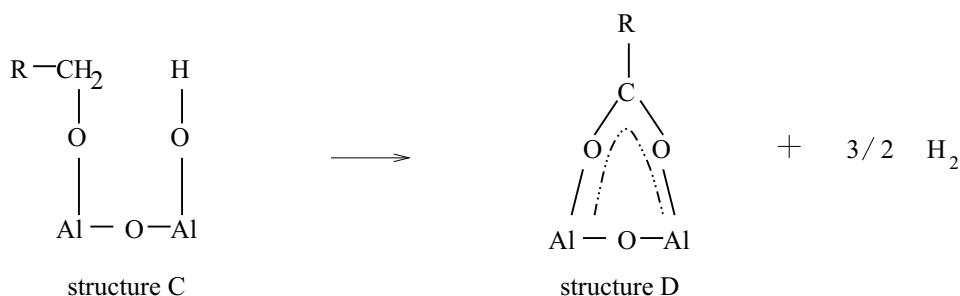
Kagel [7] a étudié la fixation des alcools (du méthanol au butanol) sur les alumines. Le mécanisme le plus probable pour la fixation des alcools est la formation d'une liaison hydrogène. Cette liaison peut être de deux types comme indiqué ci-après :



En général les deux structures coexistent à la surface de l'alumine. A température ambiante, une partie des alcools est adsorbée physiquement et une autre partie est chimisorbée sous forme d'alcoolates.



A partir de la température de traitement de 150°C et jusqu'à 430°C, il n'y a plus d'alcool physisorbé, par contre les alcoolates et les carboxylates correspondants sont observés. Entre 430°C et 500°C, seuls les carboxylates sont encore présents. Au dessus de 500°C, ces composés organiques sont décomposés. Le mécanisme de formation des carboxylates proposé explique le passage de la structure C à la structure D ainsi que la libération d'hydrogène observée lors du passage de l'alcoolate au carboxylate.



Mansour [8] a étudié les mécanismes de transformation des alcools chimisorbés en surface d'une alumine, suite à leur irradiation par la lumière visible et ultraviolette et à la présence d'oxygène. Il a identifié la formation et l'évolution de carboxylates de surface.

#### 1.3.2.4 Réactivité vis à vis du chloroforme

Lors d'une étude [9], le chloroforme a été utilisé en tant que sonde acide pour identifier et déterminer, par spectroscopie I.R. la force des sites basiques sur les oxydes et en particulier sur des alumines. Le chloroforme se décompose à la surface des alumines dès 20°C pour former, après oxydation, des groupements formiates et des groupements Al-Cl. Les modifications de la surface d'une alumine mise en présence de chloroforme sont comparables, en ce qui concerne la chloration, à celles occasionnées par de l'acide chlorhydrique.

Nous avons abordé dans ce chapitre les caractéristiques générales des alumines. Il est important de noter que les alumines sont susceptibles de réagir avec certaines molécules comme les alcools et le chloroforme. Ces molécules devront être évitées lors de l'étude ultérieure de l'adsorption physique sur des alumines.

Dans le chapitre suivant, nous allons décrire les alumines étudiées fournies par la société Baikowski avec leur procédé de fabrication et leurs applications.

## Chapitre 2

# Présentation et caractérisation des alumines étudiées

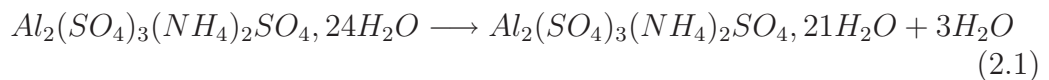
### 2.1 Procédé de fabrication des alumines Baïkowski

L'alun d'ammonium hydraté (sulfate double d'aluminium et d'ammonium), calciné dans des fours industriels, subit plusieurs transformations thermiques s'effectuant en plusieurs étapes : la déshydratation, le passage au sulfate d'aluminium et le passage à l'alumine.

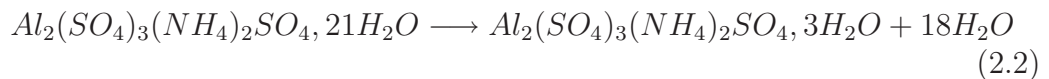
L'alumine est obtenue par décomposition de l'alun dans un flux d'air sec, sous pression atmosphérique. Toutes les réactions sont endothermiques sauf la transition de l'alumine  $\gamma$  en alumine  $\alpha$  qui est exothermique.

- La déshydratation : Elle se fait en trois étapes.

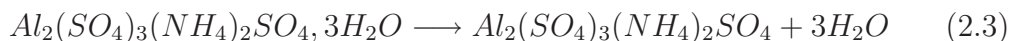
\*Etape 1,  $T = 80$  à  $110^\circ\text{C}$



\*Etape 2,  $T = 110$  à  $220^\circ\text{C}$

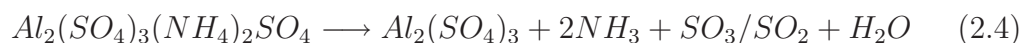


\*Etape 3,  $T = 220$  à  $240^\circ\text{C}$



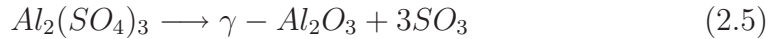
La fusion de l'alun et sa déshydratation se produisent simultanément. La viscosité du sel fondu augmente nettement au-delà de  $100-120^\circ\text{C}$  résultant du départ de l'eau et donc du séchage de ce sel double.

- Le passage au sulfate d'aluminium : Entre  $460$  et  $550^\circ\text{C}$ , la perte de poids correspond à la dissociation de  $(NH_4)_2SO_4$ , qui se trouve en proportion stoechiométrique, sous forme de gaz.



Il y a décomposition du sel hydraté. L'analyse de la phase gazeuse montre la présence d'ammoniac et d'oxydes de soufre.

- La transformation en alumine  $\gamma$  : La perte de poids qui accompagne la réaction avec absorption de chaleur qui se produit dans la zone 750-900°C correspond au départ de 3  $SO_3$ .



A la température de 900°C, on obtient de l'alumine  $\gamma$  dont la structure est cubique face centrée (CFC). Les atomes d'oxygène cristallisent dans le réseau CFC et les atomes d'aluminium occupent des sites octaédriques et tétraédriques. La figure 2.1 présente les sites octaédriques et tétraédriques d'une structure cubique face centrée. Cette structure est de type spinelle lacunaire.

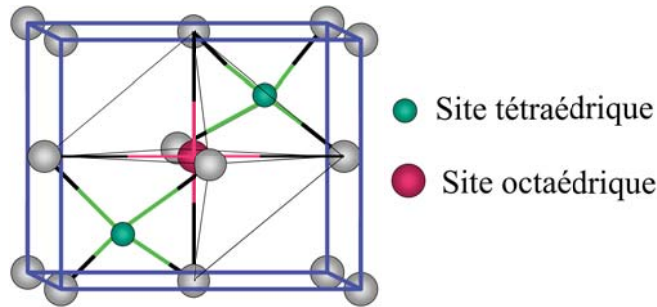
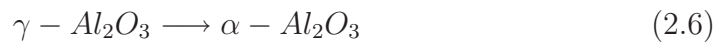


FIG. 2.1: Sites octaédriques et tétraédriques d'une structure cubique face centrée

- La transformation en alumine  $\alpha$  : Cette transformation se réalise à une température de 1200°C.



L'alumine  $\alpha$  a une structure hexagonale compacte.

Le procédé qui vient d'être décrit présente la fabrication des alumines  $\gamma$  et  $\alpha$ , il faut noter que ces poudres ne sont pas totalement pures, elles présentent des exogènes en surface, qui sont plutôt du soufre pour l'alumine  $\gamma$  et différents ions ( $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Si^{4+}$ ) pour les alumines  $\alpha$ .

Les produits utilisés pour cette étude sont des alumines  $\gamma$  et  $\alpha$  obtenues par le procédé présenté ci-dessus, mais également les mêmes alumines nettoyées de leurs exogènes. Pour ce lavage de surface, la poudre est mise en suspension à raison de 1 kg de poudre pour 20 litres d'eau, puis interviennent les étapes d'agitation, de décantation, puis de filtration sur filtre Nütsch et un lavage par passage d'eau déminéralisée sur le gâteau de filtre. Le solide est alors débâti du filtre puis mis à sécher à 230°C pendant 12 heures à l'étuve. Il est ensuite grossièrement tamisé sur toile polyéthylène.



Une autre série de produits a été étudiée, il s'agit de poudres d'alumines dopées en oxyde de magnésium MgO. Pour les alumines  $\gamma$ , la structure spinelle est plus ou moins comblée selon la quantité de MgO ajoutée lors du dopage. Ce dopage est réalisé par ajout de  $MgSO_4$  à l'alun.

Pour les alumines  $\alpha$ , l'incorporation de MgO peut avoir lieu soit par ajout de  $MgSO_4$  en amont du procédé de la fabrication de l'alumine  $\gamma$ , ensuite calcinée pour conduire au stade alumine  $\alpha$ , soit par cobroyage d'une alumine  $\alpha$  et de MgO.

## 2.2 Description des différentes alumines Baïkowski étudiées

Les alumines étudiées sont des alumines  $\gamma$  et des alumines  $\alpha$ .

Les alumines  $\gamma$  ont une structure mésoporeuse, très légère et très aérée, cette mésoporosité est responsable de la surface spécifique relativement élevée des alumines  $\gamma$  (environ  $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ).

Lors du passage d'une alumine  $\gamma$  à une alumine  $\alpha$ , il y a d'abord changement de phase avec grossissement brutal de la taille de grains. La porosité (expression de l'assemblage de cristallites massives non microporeuses) de l'alumine  $\gamma$  située dans le domaine des mésopores fins (environ 20 nm) va alors se déplacer vers des tailles de pores plus élevées autour de 100 nm, révélatrice de la présence des premières cristallites d'alumine  $\alpha$  de taille voisine de ces 100 nm. La surface développée est alors voisine d'une dizaine de  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ . Par la suite pour atteindre des surfaces spécifiques plus faibles, l'alumine  $\alpha$  est soumise à un traitement thermique prolongé. Celui-ci va avoir pour effet de faire grossir les cristallites d'alumine  $\alpha$  par un phénomène que l'on peut assimiler à un frittage, mais qui du fait de l'éloignement naturel des cristallites entre elles, est assez vite limité à une "consommation" des plus petites particules par les plus grosses à proximité. Le résultat de cette "phagocytose" cristalline est l'augmentation de taille des pores allant jusqu'à 200 ou 300 nm et une baisse de surface spécifique pouvant aller jusqu'à  $3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ .

Les différentes alumines analysées sont décrites ci-dessous. Les appellations industrielles de ces alumines ont été conservées.

Les alumines BT25, SN12, SN6, S30CR et S15CRX sont des alumines  $\gamma$ .

### Alumine $\gamma$ non dopée en magnésie

#### **BT25**

L'alumine  $\gamma$ , BT25, est obtenue par décomposition thermique de l'alun (sel d'aluminium et d'ammonium), elle a une structure cristallographique cubique face centrée.

### Dopage des alumines $\gamma$ en magnésie

#### **SN12 et SN6 et S30CR**

Les alumines  $\gamma$  SN12, SN6 et S30CR sont élaborées à partir de l'alumine  $\gamma$  BT25 par ajout de sulfate de magnésium  $MgSO_4$  à l'alun, ainsi on a formation d'une

spinelles  $MgAl_2O_4$ . Les alumines SN12, SN6 et S30CR diffèrent par la quantité de MgO. SN12 comporte 12 moles de  $Al_2O_3$  pour 1 mole de MgO et SN6 6 moles de  $Al_2O_3$  pour 1 mole de MgO. Quant à l'alumine  $\gamma$  S30CR, elle est constituée d'une spinelle  $MgAl_2O_4$  pleine. Le magnésium s'insère dans quelques sites octaédriques et tétraédriques de la structure cubique face centrée de l'alumine  $\gamma$ . Cet ajout de MgO donne un caractère basique à ces alumines, elles ont une surface spécifique inférieure à celle de l'alumine BT25, et une taille de cristallites identique.

### **S15CRX**

L'alumine  $\gamma$  S15CRX résulte d'un lavage d'une alumine  $\gamma$  du type S30CR dans le but d'éliminer les exogènes (soufre en particulier) en surface.

Les alumines  $\alpha$  sont obtenues par calcination de l'alumine  $\gamma$ . La différence entre les alumines  $\alpha$  va résider dans leur pureté chimique. Lors du traitement thermique de l'alumine  $\gamma$ , des ions ( $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ) migrent en surface selon leur aptitude à la diffusion qui dépend de leur rayon ionique. Les différences de température du traitement thermique sont à l'origine des différences de composition chimique en surface des différentes alumines  $\alpha$ .

### **Alumines $\alpha$ non dopées**

#### **GEA1, GEA6 et GEA10**

Les alumines  $\alpha$  GEA1, GEA6 et GEA10 sont obtenues par calcination de l'alumine  $\gamma$  BT25. Elles diffèrent par la température de calcination influant sur leur chimie de surface (surfaces spécifiques également différentes).

#### **GEA6lavée**

L'alumine  $\alpha$  GEA6lavée est une alumine  $\alpha$  GEA6 lavée de ses exogènes en surface.

#### **GE6**

L'alumine  $\alpha$  GE6 est obtenue par calcination de l'alumine  $\gamma$  BT25, elle diffère de l'alumine  $\alpha$  GEA6 par la taille de ses cristallites.

#### **CRA6**

L'alumine  $\alpha$  CRA6 est obtenue à partir de l'alumine GEA6 par un traitement de broyage à jet d'air.

### **Alumines $\alpha$ dopées**

#### **CRA6D500**

L'alumine  $\alpha$  CRA6D500 est obtenue par cobroyage d'alumine  $\alpha$  CRA6 et de magnésie MgO. On retrouve 500 ppm de MgO dans cette alumine.

#### **GE6D225, GE3D2**

Les alumines  $\alpha$  GE6D225 et GE3D2 sont des alumines  $\alpha$  obtenues par calcination du mélange alun d'aluminium et d'ammonium avec le sulfate de magnésium. Le

traitement thermique fait ressortir la magnésie  $\text{MgO}$  qui va “transpirer” en surface. On en retrouve 225 ppm en surface pour la GE6D225 et 500 ppm pour la GE3D2.

La figure 2.2 résume la filiation des différentes alumines étudiées.

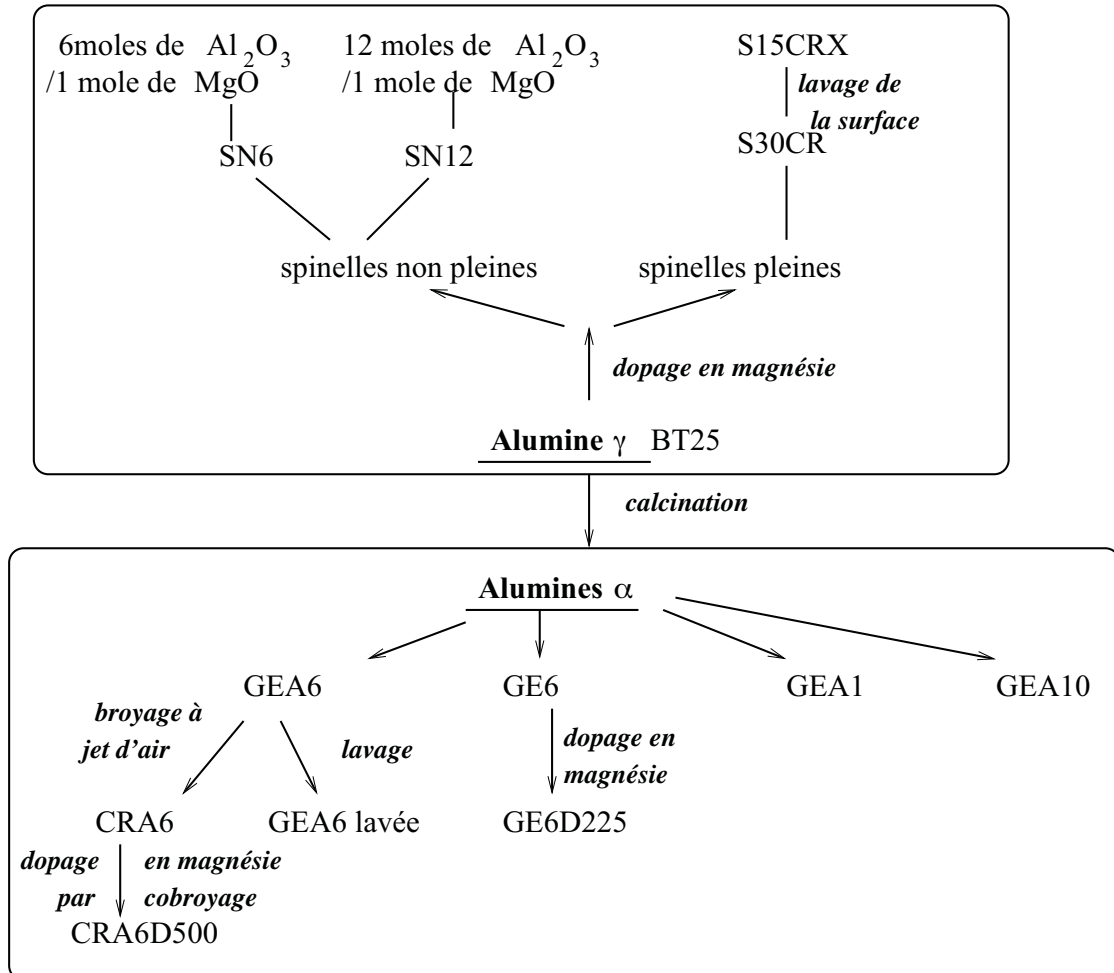


FIG. 2.2: Filiation des différentes alumines étudiées

## 2.3 Applications des alumines Baïkowski

- Les poudres d’alumine servent notamment dans la fabrication de certaines céramiques. Les céramiques d’alumine sont habituellement opaques à cause de la réflexion de la lumière sur la microporosité résiduelle. Mais par un procédé utilisant de l’hydrogène sur une alumine ultra pure et de granulométrie inférieure au micron, la mobilité des grains est réduite. La présence de  $\text{MgO}$  (incorporé par dopage) empêche les grains de grossir, la porosité peut être pratiquement éliminée et les pores restant ne dépassent pas un micron. Ces céramiques d’alumines sont translucides et sont couramment utilisées dans les ampoules HPS (High Pressure Sodium) lesquelles sont les plus répandues pour l’extérieur. Environ 80% des ampoules HPS dans le monde sont fabriquées à

partir des poudres d'alumine ultra pures Baikowski. La tour Eiffel, le Christ du Corcovado à Rio de Janeiro et le MGM Hotel à Las Vegas sont entre autres éclairés ainsi.

Les céramiques faites à base d'alumine trouvent d'autres applications dans les biocéramiques, l'ultrafiltration, les matériaux composites et des pièces de précision.

- Les poudres d'alumines sont également utilisées comme additifs et protecteurs de surface. L'alumine présente des propriétés intéressantes dans de nombreux domaines tels : l'éclairage fluorescent, l'électromagnétisme, les encres et les toners, les polymères, les peintures et vernis, les résines époxy, les films et les fibres, les parquets et les sols plastifiés.

Elle a des propriétés en recouvrement des surfaces : résistance à l'abrasion et aux rayures, isolation à l'humidité, absorption d'encre et saturation de la couleur.

Elle présente également des propriétés électriques et thermiques puisque c'est un isolant.

- Les poudres d'alumine, mais aussi de cérium ou de silice, servent dans le polissage. La précision du polissage par l'alumine vient de la taille uniforme des grains et de leur dureté. Les applications principales sont le polissage des disques durs, l'optique de précision, la métallographie et la micro-abrasion (des dents ou de la peau).

Après avoir consacré la première partie de ce mémoire à la présentation des alumines et en particulier des alumines Baikowski, nous allons nous attacher dans la seconde partie à définir la notion d'énergie de surface d'un solide, principal sujet d'étude de ce travail.

## Deuxième partie

### Energie de surface d'un solide



## Chapitre 3

# Notion d'énergie de surface d'un solide

Quelque soit l'état de la matière, il existe des forces intermoléculaires mises en évidence par Van der Waals qui sont majoritairement électrostatiques. Elles sont attractives à longue distance et répulsives à courte distance. Les interactions de la matière étant dûes à plusieurs types de forces, nous allons commencer par définir les différents types d'interactions que l'on peut rencontrer puis nous définirons l'énergie de surface d'un solide qui se décompose en plusieurs termes.

### 3.1 Interactions intermoléculaires

Dans un solide, les atomes sont soumis à différentes forces qui assurent leur cohésion et dont la résultante est nulle. Par contre, à la surface du solide, et donc à l'interface gaz-solide, cette résultante n'est pas nulle et l'adsorption de molécules gazeuses ou liquides provenant du milieu avoisinant compense ces forces. L'adsorption est un phénomène exothermique : elle se produit spontanément en mettant en jeu différents types d'interactions intermoléculaires : les interactions de Van der Waals séparées en interactions dispersives (forces de London) et spécifiques (forces de Keesom et Debye), et les interactions de type acide / base, liaisons Hydrogène, ioniques, métalliques...

#### 3.1.1 Interactions de Van der Waals

Les forces attractives que peuvent manifester des atomes ou des molécules se décomposent essentiellement en trois termes qui représentent les interactions de Keesom, Debye et London. Il s'agit d'interactions d'origines électriques entre différents dipôles, permanents ou induits.

- **Les forces de Keesom** représentent les interactions de type dipôle/dipôle et ont un effet d'orientation sur les molécules. Un dipôle s'orientera de façon parallèle par rapport à l'autre dipôle suivant un arrangement énergétiquement favorable. Ces forces sont en général inférieures à 21kJ/mole. Une bonne approxi-

mation de l'énergie moyenne d'orientation  $U_K$  en fonction de la température  $T$  est [10] :

$$U_K = - \frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{r^6 \cdot kT} \quad (3.1)$$

avec  $\mu_1$  et  $\mu_2$  les moments dipolaires de deux molécules,  $r$  la distance entre les molécules et  $k$  la constante de Boltzmann, le facteur  $kT$  apparaît car l'agitation thermique doit être surmontée pour orienter les dipôles.

- **Les forces de Debye** sont celles qui existent entre un dipôle permanent et un dipôle induit. Elles témoignent de la polarisation d'une molécule (polaire ou apolaire) sous l'influence d'une molécule polaire. On parle d'effet d'induction quand le dipôle induit et le dipôle permanent sont attirés mutuellement. L'agitation thermique n'intervient pas dans ces interactions. Cet effet est très faible par rapport aux effets de Keesom ou London (inférieur à 2kJ/mole) et peut être négligé [11].

$$U_{De} = - \frac{1}{r^6} (\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2) \quad (3.2)$$

- **Les forces de London** sont les interactions qui existent entre deux dipôles induits. On parle d'effet de dispersion. Leur origine est due à l'asymétrie instantanée du nuage électronique d'une molécule qui polarise le nuage électronique des molécules adjacentes. Cette polarisation crée un dipôle induit instantané, de polarité opposée, qui provoque lui aussi une attraction. Cette force est l'effet dominant par rapport aux autres. Elle est inférieure à 42kJ/mole. London a montré qu'en première approximation le potentiel d'interaction  $U_d$  s'écrit [12] :

$$U_d = - \frac{3}{2} \frac{h}{r^6} \alpha_1 \alpha_2 \frac{\nu_1 \nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \quad (3.3)$$

avec  $h$  la constante de Planck,  $r$  la distance entre les molécules,  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  les polarisabilités des deux molécules et  $\nu_1$  et  $\nu_2$  les fréquences propres d'oscillations électroniques.

Les forces de London sont indépendantes de la température. Elles sont aussi appelées interactions dispersives ou non spécifiques car elles existent quelle que soit la nature des partenaires mis en jeu. Ce n'est pas le cas pour les forces de Keesom et de Debye qui sont des interactions spécifiques n'existant que si la nature des partenaires le permet.

### 3.1.2 Autres interactions

Les autres interactions sont de type spécifique, ce sont par définition toutes les interactions autres que celles de London qui, comme nous venons de le voir, interviennent quels que soient les systèmes considérés. Les interactions spécifiques dépendent du couple en interaction. Par exemple, un alcane ne pourra échanger



avec une surface solide apolaire que des interactions de London et il pourra échanger avec une surface polaire des interactions de London et de Debye (négligeables), alors qu'une molécule polaire échangera avec cette même surface des interactions de London mais aussi des interactions spécifiques (de type Keesom).

Ces interactions spécifiques regroupent les interactions acide/base, liaisons de type hydrogène, ionique, métallique ou les interactions coulombiennes entre charges électriques type ions. Les interactions acide/base sont plus fortes que les effets d'orientation et d'induction que l'on peut négliger en première approximation.

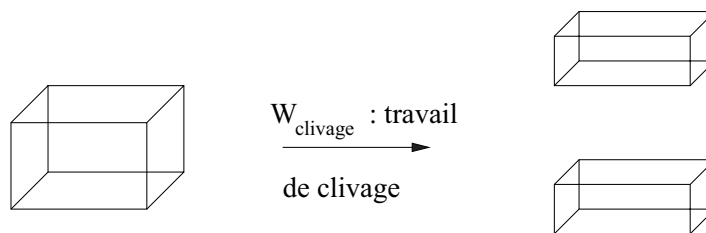
Les interactions de type **acide/base** peuvent se définir au sens de Brönsted ou de Lewis. Dans le premier cas, un acide et une base sont respectivement une espèce apte à céder ou à accepter un proton  $H^+$ . Ce concept n'a de sens qu'en phase aqueuse. Lewis définit un acide et une base comme des espèces capables d'accepter ou de donner de la densité électronique. Il s'agit respectivement d'espèces possédant une lacune électronique et un doublet d'électrons non liants ou doublet  $\pi$  [13, 14].

Les **liaisons de type hydrogène** apparaissent quand un atome électronégatif A est relié à un atome d'hydrogène H par une liaison covalente et qu'un atome électronégatif B est proche. Il se forme une liaison hydrogène :  $A-H\dots B$ .

On retiendra que les forces dispersives sont toujours présentes, alors que les forces spécifiques n'interviennent pas pour les molécules apolaires. Ce fait est largement exploité en CGI.

## 3.2 Energie de surface d'un solide

D'une façon générale, l'énergie de surface traduit le potentiel d'interaction physique d'une surface. L'énergie de surface d'un composé,  $\gamma_S$ , est la variation d'énergie libre, ( $\Delta G$ ), qui accompagne la création de la surface de ce composé d'une unité d'aire. Pour un solide, la surface A étant constante, on définit alors l'énergie de surface comme étant la moitié de l'énergie nécessaire pour réaliser réversiblement le clivage d'une unité de surface, dans un plan parallèle à la surface considérée.



L'énergie de surface est exprimée par la relation :

$$\gamma_S = \frac{W_{clivage}}{2} \quad (3.4)$$

Cette notion d'énergie de clivage ne peut avoir de sens que pour des solides ayant une structure en feuillets. Pour les autres solides, cette notion reste purement théorique. C'est la somme de plusieurs termes indépendants représentant les différentes forces qui peuvent être mises en jeu.

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^K + \gamma_S^{De} + \gamma_S^H + \dots$$

$\gamma_S^d$  est la composante relative aux interactions dispersives (London)

$\gamma_S^K$  est la composante relative aux interactions de Keesom

$\gamma_S^{De}$  est la composante relative aux interactions de Debye

$\gamma_S^H$  est la composante relative aux interactions de type liaison hydrogène

Cependant cette équation est souvent simplifiée en deux termes  $\gamma_S^d$  et  $\gamma_S^{sp}$ , qui sont respectivement le terme relatif aux interactions dispersives et aux interactions spécifiques [15].

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^{sp} \quad (3.5)$$

$\gamma_S^d$  traduit l'aptitude du solide à échanger des interactions de London. Ces interactions sont également dites universelles, car elles interviennent quels que soient les partenaires en présence.

$\gamma_S^{sp}$  exprime la capacité du solide à échanger des interactions autres que celles de London. Ces interactions peuvent être très diverses : polaires, acide/base, métalliques, ioniques... Elles dépendent de la nature des partenaires en présence.

Les énergies de surface pour les solides constituent une caractéristique importante dans l'approche de la compréhension de phénomènes de surface. Elles peuvent être déterminées lors du mouillage d'un solide par un liquide ou de l'adsorption de molécules gazeuses. Le chapitre 4 va nous permettre de définir respectivement les phénomènes de mouillabilité et d'adsorption gazeuse.

# Chapitre 4

## Détermination de l'énergie de surface d'un solide

Nous allons aborder dans ce chapitre les méthodes de calculs d'énergie de surface d'un solide en nous intéressant à l'interface solide/liquide avec des mesures de mouillabilité et à l'interface solide/gaz avec des mesures d'adsorption gazeuse.

### 4.1 La mouillabilité : Interactions d'un liquide sur un solide

#### 4.1.1 Tension superficielle d'un liquide

##### 4.1.1.1 Définition

La surface d'un liquide se définit généralement par sa tension superficielle. Cela se résume au travail qu'il faut fournir pour augmenter la surface d'une unité d'aire. Thermodynamiquement, la tension superficielle notée  $\gamma_{LV}$  dans le système est alors à température, pression et nombre de molécules constants égale à la variation de l'énergie libre du système :

$$\gamma_{LV} = \left( \frac{\partial G}{\partial s} \right)_{T,P,n_i} \quad (4.1)$$

avec  $s$  la surface et  $G$  l'énergie libre.

La quantité ainsi définie représente l'énergie libre de surface rapportée à une unité de surface. Une transformation spontanée correspond toujours à une diminution de  $G$ . L'expression 4.1 montre qu'une surface aura d'autant plus tendance à se contracter que  $\gamma_{LV}$  sera élevé. Le fait physique correspondant à cette équation est, à l'échelle moléculaire, l'attraction des molécules entre elles.

On peut de même définir l'énergie de cohésion d'un liquide comme le travail nécessaire pour séparer en deux une colonne de liquide de  $1 \text{ cm}^2$  de section, abstraction faite de

la pesanteur. Cette énergie de cohésion vaut  $2\gamma_{LV}$ , puisqu'en séparant une colonne de liquide de  $1 \text{ cm}^2$  de section, on crée deux surfaces de  $1 \text{ cm}^2$ .

#### 4.1.1.2 Mesure de la tension de surface d'un liquide

La tension de surface des liquides est mesurée par la méthode de la lame de Wilhelmy [16]. Cette technique consiste à déterminer la force nécessaire pour détacher un solide de la surface d'un liquide. Une lame de platine est suspendue au bras d'une balance et plongée dans le liquide. Le récipient contenant le liquide est abaissé et la force de traction est enregistrée jusqu'à l'arrachement. Quand le point de rupture du ménisque approche, la force de traction passe par un maximum.

Le bilan des forces verticales montre que le poids,  $P_{me}$ , du ménisque supporté par la lame est égal à la force fournie par la surface. Cette force est égale à la composante verticale de la tension de surface du liquide  $\gamma_{LV}$ .

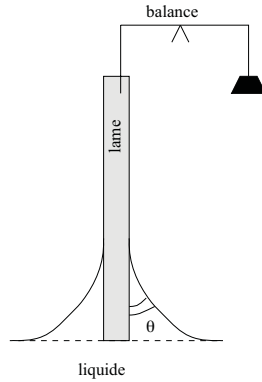


FIG. 4.1: Lame de Wilhelmy plongée dans un liquide (vue de côté)

$\gamma_{LV}$  est telle que :

$$P_{me} = \gamma_{LV} \cdot p \cdot \cos\theta \quad (4.2)$$

avec  $p$  le périmètre du solide et  $\theta$  l'angle de contact avec la lame

#### 4.1.2 Interface solide-liquide

On peut considérer qu'un liquide L mouille un solide S si une goutte de ce liquide déposée sur le solide s'étale spontanément. La variation d'énergie de surface du solide devra être négative :

$$\left( \frac{\partial G}{\partial s} \right)_{T,P} \leq 0 \quad (4.3)$$

et ainsi :

$$\gamma_S \geq \gamma_{LV} + \gamma_{SL} \quad (4.4)$$

avec  $\gamma_{SL}$  l'énergie de surface de l'interface Solide-Liquide.

En considérant l'énergie réversible d'adhésion Solide-Liquide  $W_{SL}$  telle que la définit la relation de Young-Dupré [17] :

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (4.5)$$

on obtient la condition d'étalement :

$$W_{SL} \geq 2 \gamma_{LV} \quad (4.6)$$

Pour qu'il y ait étalement, et donc que le liquide L mouille le solide S, il faut que le travail d'adhésion du liquide au solide soit supérieur à l'énergie de cohésion du liquide. En considérant l'équation 4.4, on peut donc dire qu'un bon mouillage d'un solide S par un liquide L sera favorisé par : une énergie de surface du solide ( $\gamma_S$ ) importante, une énergie de surface du liquide ( $\gamma_{LV}$ ) faible, et une énergie interfaciale ( $\gamma_{SL}$ ) faible.

La détermination de l'énergie interfaciale solide-liquide se déduit d'un modèle développé par Fowkes [15] pour analyser les interactions interfaciales entre deux liquides. Lorsque ne sont échangées que des interactions de type dispersives, l'énergie interfaciale  $\gamma_{12}$  entre deux liquides 1 et 2 vaut :

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} \quad (4.7)$$

Par analogie, l'interaction interfaciale entre un solide et un liquide est :

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - I_{SL}^P \quad (4.8)$$

avec  $I_{SL}^P$  qui correspond aux interactions non dispersives entre le solide S et le liquide L.

Afin de calculer l'énergie interfaciale entre un solide et un liquide, nous allons préalablement déterminer l'énergie de surface du solide par mouillabilité.

### 4.1.3 Détermination de l'énergie de surface par mouillabilité

Parmi les techniques de mouillabilité, nous pouvons trouver la méthode de mesure d'angles de contact statiques et la méthode par ascension capillaire.

#### 4.1.3.1 Méthode de mesure d'angles de contact statiques : méthode à un liquide

Dès 1805, Young [18] a proposé une représentation vectorielle pour matérialiser l'angle de contact d'une goutte de liquide (L) déposée sur un solide (S) en présence de vapeur (V) du liquide. La tendance que possède le liquide à s'étaler sur une surface solide est estimée par l'angle de contact  $\theta$  entre le solide et le liquide. Cet angle est défini par la tangente à la goutte de liquide au point de rencontre des trois phases : gaz, liquide et solide (figure 4.2).

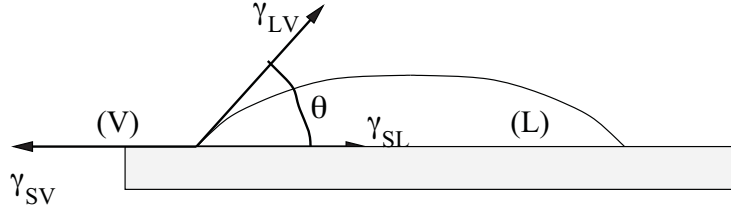


FIG. 4.2: Etat d'équilibre d'une goutte de liquide sur un solide

A l'équilibre, l'équation de Young s'écrit :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta \quad (4.9)$$

dans laquelle  $\gamma_{SV}$  est l'énergie superficielle du solide en présence de la vapeur,  $\gamma_{SL}$  et  $\gamma_{LV}$  les tensions aux interfaces solide/liquide et liquide/vapeur.

On distingue différents types de mouillage :

- Le liquide s'étale spontanément et le mouillage est parfait :  $\theta = 0$
- Le mouillage est correct :  $0 < \theta < 90^\circ$
- Le mouillage est mauvais :  $90^\circ < \theta < 180^\circ$
- Il n'y a pas de mouillage :  $\theta = 180^\circ$

Lors de l'adsorption de vapeur sur le solide, on note une diminution de l'énergie superficielle  $\gamma_S$  du solide caractérisée par la différence  $\pi_e$ , appelée pression d'étalement :

$$\pi_e = \gamma_S - \gamma_{SV} \quad (4.10)$$

Cette considération s'applique lorsque le solide est en équilibre avec la vapeur du liquide considéré, mais lorsque le solide est en équilibre avec la vapeur ambiante, on peut considérer que  $\gamma_S = \gamma_{SV}$ . Il faut noter également que dans le cas de solides d'énergie superficielle faible,  $\pi_e$  est généralement négligée.

La valeur de  $\pi_e$  peut être déduite soit de l'étude de la mouillabilité, soit à partir des isothermes d'adsorption de la vapeur d'un liquide sur un solide (par intégration de l'équation de Gibbs). Dans ce travail la pression d'étalement sera calculée à partir des isothermes de sorption de vapeur présentées dans le paragraphe sur l'adsorption gazeuse.

#### 4.1.3.2 Calcul du travail d'adhésion

L'énergie réversible d'adhésion solide-liquide  $W_{SL}$  est connue grâce à la relation de Young-Dupré 4.5. En remplaçant  $\gamma_{SL}$  tirée de 4.9, on obtient :

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_{LV} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cos\theta \quad (4.11)$$

On considère que l'énergie de surface du liquide est assimilée à l'énergie de surface du liquide en équilibre avec la vapeur ambiante, ce qui entraîne :

$$W_{SL} = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta) + \gamma_S - \gamma_{SV} \quad (4.12)$$

En combinant cette dernière équation avec l'équation 4.10, l'expression du travail d'adhésion devient :

$$W_{SL} = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta) + \pi_e \quad (4.13)$$

Lorsque la tension de surface d'un liquide est inférieure à l'énergie de surface du solide exposé, alors le liquide mouille parfaitement le solide et l'angle de contact est nul.

Alors :

$$W_{SL} = 2\gamma_{LV} + \pi_e \quad (4.14)$$

#### 4.1.3.3 Méthode par montée capillaire

Lorsque l'on met en contact un tube rempli de poudre avec un liquide mouillant, il y a ascension capillaire du liquide dans le lit de poudre. La pénétration du liquide à l'intérieur du lit de poudre a pour origine une différence entre la pression du liquide et la pression de l'air à l'intérieur du tube. Ce phénomène est traduit par l'équation de Washburn en considérant notre lit de poudre comme une association de capillaires et en l'adaptant aux lois de Poiseuille. La figure 4.3 présente le schéma de la manipulation de montée capillaire.

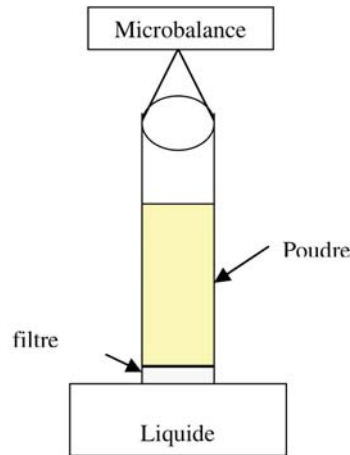


FIG. 4.3: Schéma montée capillaire

#### Mesure de l'angle de contact par montée capillaire

Cette méthode de mesure d'angles de contact sur les poudres et matériaux poreux est basée sur le suivi de l'ascension capillaire de liquides organiques sur des colonnes de solide en application de l'équation de Washburn [19] :

$$h_l^2 = \frac{r_p \gamma_{LV} \cos \theta}{2\eta} \cdot t \quad (4.15)$$

avec  $h_l$  la hauteur de montée capillaire,  $r_p$  le rayon poreux moyen,  $\gamma_{LV}$  la tension de surface du liquide étudié,  $\eta$  la viscosité du liquide étudié,  $t$  la durée de la montée capillaire et  $\theta$  l'angle de contact dynamique.

On peut également suivre la prise en masse ( $w_m$ ) d'une colonne formée par la poudre au lieu de suivre la hauteur de montée du liquide. L'équation est alors appelée équation de Washburn modifiée et se met sous la forme :

$$w_m^2 = \frac{C_w \gamma_{LV} \rho_L^2 \cos \theta}{2\eta} \cdot t \quad (4.16)$$

avec  $w_m$  le gain en masse,  $\rho_L$  la densité du liquide étudié et  $C_w$  la constante d'appareillage. Cette constante dépend uniquement de la structure de la poudre et du lit de poudre, ces paramètres dépendant aussi du diamètre de la cellule de mesure utilisée.

Dans les deux cas, les deux inconnues à déterminer sont la constante  $C_w$  et l'angle de contact dynamique  $\theta$ . L'utilisation d'un liquide totalement mouillant, généralement un alcane, ( $\theta=0$ ), permet de calculer  $C_w$ . Ensuite la connaissance de  $C_w$  et des caractéristiques des liquides permettent d'accéder à l'angle de contact avec des liquides non mouillants.

### Calcul de l'énergie de surface par montée capillaire

Les auteurs qui utilisent cette méthode approchent le concept d'énergie de surface d'un solide d'une manière légèrement différente de celle définie dans l'équation 3.5, basée sur la théorie de Lifshitz. Le modèle de Lifshitz considère que, en l'absence de liaisons fortes (ioniques, covalentes...) et pour des systèmes macroscopiques, l'énergie de surface d'un solide peut se décomposer en deux termes, la composante de Lifshitz - Van der Waals,  $\gamma_S^{LW}$ , qui décrit le potentiel d'interaction de la surface du solide par l'intermédiaire des forces de Van der Waals (London, Keesom et Debye) et la composante acide-base,  $\gamma_S^{AB}$  qui tient compte des possibilités d'interactions acide-base.

$$\gamma_S = \gamma_S^{LW} + \gamma_S^{AB} \quad (4.17)$$

La deuxième composante  $\gamma_S^{AB}$  est elle-même composée de deux termes,  $\gamma_S^+$  qui se rapporte au caractère accepteur d'électrons (acidité) et  $\gamma_S^-$  au caractère donneur d'électrons (basicité). Van Oss [20] a proposé l'expression :

$$\gamma_S^{AB} = 2\sqrt{\gamma_S^+ \cdot \gamma_S^-} \quad (4.18)$$

Chacune des composantes de l'énergie totale de surface du solide pourra être déterminée par la mesure d'angles de contacts. En effet, l'équation de Young relie



les diverses composantes de l'énergie de surface du solide ( $\gamma_S^{LW}$ ,  $\gamma_S^+$ ,  $\gamma_S^-$ ) aux composantes de la tension superficielle de divers liquides dont on connaît les propriétés et à l'angle de contact à l'interface solide-liquide.

$$(1 + \cos\theta)\gamma_{LV} = 2(\sqrt{\gamma_S^{LW} \cdot \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \cdot \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \cdot \gamma_L^+}) \quad (4.19)$$

Ainsi pour mesurer l'énergie de surface d'un solide, il faut commencer par mesurer l'angle de contact formé par le liquide apolaire pour lequel  $\gamma_{LV} = \gamma_L^{LW}$  et  $\gamma_L^+ = \gamma_L^- = 0$ . L'utilisation de ce liquide permet de calculer  $\gamma_S^{LW}$ . Ensuite l'utilisation de deux liquides polaires parfaitement caractérisés, c'est-à-dire pour lesquels  $\gamma_L^{LW}$ ,  $\gamma_L^+$  et  $\gamma_L^-$  sont connus, permet la résolution d'un système de deux équations à deux inconnus et donc la détermination de  $\gamma_S^+$  et de  $\gamma_S^-$ .

Après avoir étudié la définition de l'énergie de surface d'un solide au travers du mouillage par un liquide, examinons, dans le paragraphe suivant, cette même notion au travers de l'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide.

## 4.2 Adsorption gazeuse

### 4.2.1 Théorie de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène qui se produit à chaque fois qu'un gaz est en contact avec un solide ; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. La surface du solide regroupe les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur du solide. Le mot adsorption indique qu'il s'agit d'un phénomène de surface et ne doit pas être confondu avec le mot absorption qui indiquerait que le fluide a pénétré dans la masse du solide. Le solide est alors appelé adsorbant et le fluide susceptible d'être retenu à la surface du solide est l'adsorbable.

Deux mécanismes d'adsorption sont distingués : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption.

La physisorption se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression et en augmentant la température), il est donc possible d'étudier l'adsorption et la désorption. La fixation des molécules d'adsorbable sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals.

La chimisorption résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques (mise en commun d'électrons) entre les molécules d'adsorbable et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible. Seule l'adsorption physique sera étudiée ici car elle ne change pas les propriétés du matériau étudié.

Par analogie avec l'équilibre qui s'établit entre un liquide et sa vapeur, lors de la mise

en contact d'une phase gaz avec une phase solide, il se produit un équilibre entre la phase gazeuse et la phase adsorbée. A une température donnée, l'ensemble des états d'équilibre correspondant à des pressions comprises entre 0 et la pression de vapeur saturante de la substance adsorbable est appelé isotherme d'adsorption : elle est caractéristique du couple adsorbant/adsorbable étudié. L'isotherme est représentée sous forme graphique en reportant la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction de la pression relative d'équilibre  $\frac{P}{P_0}$  d'adsorbable.

### 4.2.2 Analyse qualitative des isothermes

L'allure des isothermes d'adsorption physique est révélatrice des caractéristiques structurales du solide. L'analyse peut être faite à partir de la classification des isothermes d'adsorption physique, décrite initialement avec cinq types par Brunauer et al, et reprise par l'IUPAC en ajoutant un sixième type en 1985 (figure 4.4).

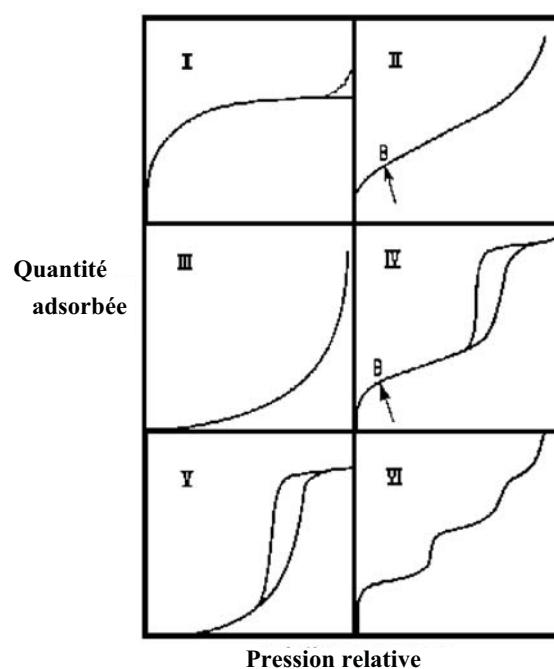


FIG. 4.4: Principales isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption de type I est caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant une saturation de l'adsorbant, malgré l'augmentation de la pression : cette isotherme est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible.

L'isotherme de type II est caractérisée par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre : cette isotherme est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. Cette isotherme est caractéristique

d'une adsorption multimoléculaire.

L'isotherme d'adsorption du type IV a la même allure que l'isotherme d'adsorption du type II pour les pressions relatives les plus basses; pour les pressions relatives les plus élevées, elle est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est très variable (parfois réduit à un point d'inflexion). Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. Généralement une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption est observée.

Les isothermes d'adsorption de types III et V sont beaucoup plus rares, elles diffèrent des isothermes de types II et IV aux pressions relatives les plus faibles. Ce changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption s'explique par les faibles interactions adsorbable/adsorbant. Il est observé dans le cas d'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe ou de manière générale lors de l'utilisation d'une vapeur manifestant peu d'affinité pour la surface du solide.

L'isotherme d'adsorption de type VI a été observée dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre.

Il faut bien noter que cette classification vise à distinguer les adsorbants typiques. En réalité, les isothermes d'adsorption physique obtenues sont généralement des isothermes d'adsorption composites révélant la complexité des adsorbants étudiés.

#### 4.2.2.1 Calcul de la pression d'étalement

La pression de surface d'un film de gaz adsorbé sur une surface solide est déterminée à partir de l'isotherme de sorption. Elle est définie comme la différence d'énergie de surface entre le solide nu et recouvert d'une monocouche d'adsorbable, c'est-à-dire quand ce dernier est exposé respectivement dans le vide et dans le gaz à la pression  $P$  comme le traduit l'équation 4.10.

Cette pression d'étalement est calculée à l'aide de l'équation de Gibbs [21, 17, 22, 23] sous sa forme dérivée :

$$d\pi_e = R.T. \Gamma. d \ln P \quad (4.20)$$

avec  $\Gamma$  le nombre de molécules adsorbées par unité de surface.

$$\Gamma = \frac{N}{M.s} \quad (4.21)$$

avec  $s$  la surface spécifique du solide,  $M$  la masse molaire de l'adsorbable et  $N$  la quantité adsorbée (en gramme par gramme d'adsorbant).

En insérant l'équation 4.21 dans l'expression de Gibbs, on obtient :

$$d\pi_e = \frac{R.T}{M.s} N d \ln P \quad (4.22)$$

Pour calculer la valeur de  $\pi_e$  correspondant à une quantité donnée  $N$  adsorbée à une pression d'équilibre  $P$ , l'équation 4.22 doit être intégrée entre  $\epsilon$  et  $P$ .

Sachant que pour  $N=0$  et  $P=0$ ,  $\pi_e$  est égale à 0, on a :

$$\pi_e = \frac{R.T}{M.s} \int_{\epsilon}^P N d \ln P \quad (4.23)$$

ou

$$\pi_e = \frac{R.T}{M.s} \int_{\epsilon}^P \frac{N}{P} dP \quad (4.24)$$

L'intégration peut donc être obtenue graphiquement en faisant la somme des surfaces des trapèzes compris sous la courbe  $N$  en fonction de  $\ln P$  ou  $\frac{N}{P}$  en fonction de  $P$ . Connaissant la surface spécifique d'un solide et en utilisant une vapeur parfaitement mouillante, il est possible de calculer  $\pi_e$ , et ensuite d'accéder aux valeurs de travail d'adhésion et d'énergie de surface du solide.

#### 4.2.2.2 Relation entre le travail d'adhésion et l'énergie de surface

##### Calcul du travail d'adhésion à partir de la pression d'étalement

Dans le cas de l'adsorption de vapeurs de liquide sur la surface du solide, des phénomènes de condensation apparaissent et les vapeurs de liquide se comportent comme un liquide. Dans le cas d'un liquide parfaitement mouillant, l'angle de contact  $\theta$  est égal à zéro ( $\cos\theta = 1$ ) et la simplification de l'équation de Young (4.13) est donc possible. On obtient l'expression suivante du travail d'adhésion  $W_a$  :

$$W_a = 2\gamma_{LV} + \pi_e \quad (4.25)$$

avec  $\gamma_{LV}$  la tension de surface du liquide et  $\pi_e$  la pression d'étalement.

##### Calcul de l'énergie de surface

Le modèle de Fowkes permet de relier le travail d'adhésion à l'énergie de surface dans le cas où seules des interactions dispersives interviennent.

$$W_a = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} \quad (4.26)$$

Owens et Wendt [24] étendent le modèle de Fowkes dans le cas de l'existence de forces dispersives et de forces liées aux ponts hydrogènes. L'énergie de surface est alors définie comme la somme de deux composantes :

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^h \quad (4.27)$$

avec  $\gamma_S^d$  la composante dispersive de l'énergie de surface et  $\gamma_S^h$  la composante due aux interactions polaires et aux liaisons de type hydrogène.

On retrouve ainsi l'expression du travail d'adhésion comme suit :

$$W_a = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^h \gamma_L^h} \quad (4.28)$$

Kaelble [25] a publié une équation très similaire en terme de composantes polaire et dispersive, cette expression sera utilisée pour les calculs d'énergie de surface des solides étudiés.

$$W_a = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^{sp} \gamma_L^p} \quad (4.29)$$

Cette expression permet de calculer les composantes dispersive et polaire de l'énergie de surface d'un solide connaissant les tensions de surface des liquides utilisés.

L'objectif de mon travail de thèse a consisté à étudier les propriétés de surface, dont l'énergie de surface, des alumines par Chromatographie Gazeuse inverse et de comparer les résultats obtenus avec d'autres techniques de caractérisation de surface, la DVS et la montée capillaire. Les parties suivantes ont pour but de présenter la chromatographie gazeuse inverse, qui peut se décliner en deux méthodes : la Dilution Infinie et la Concentration Finie, et les mesures réalisées avec cette technique en l'absence et en présence d'humidité.



**Troisième partie**

**Théorie de la Chromatographie  
Gazeuse Inverse**





# Chapitre 5

## La CGI à Dilution Infinie

### 5.1 Théorie de la CGI-DI

La Chromatographie Gazeuse Inverse est une extension de la chromatographie analytique classique où un matériau non volatile est placé dans une colonne chromatographique pour y être analysé. La phase stationnaire est ici analysée par l'injection de molécules ultra-pures, appelées molécules sondes, dont les propriétés sont parfaitement connues. Le principe est donc l'inverse de celui de la chromatographie classique où la colonne est définie et où l'on injecte le mélange à analyser. La CGI-DI consiste à injecter de très faibles quantités de molécules sondes (à la limite de la détection) de manière à pouvoir négliger les interactions entre molécules adsorbées. Expérimentalement, on injecte des vapeurs de molécules sondes prélevées dans la phase gaz en équilibre avec la phase liquide contenue dans un flacon. On se situe dans la partie linéaire de l'isotherme d'adsorption appelé domaine de Henry. Les pics chromatographiques obtenus sont quasi symétriques, et le temps de rétention indépendant de la quantité de sonde injectée. Dans le cas de la CGI-DI, nous avons accès à des grandeurs thermodynamiques caractéristiques des interactions développées entre la surface d'un solide et des molécules isolées de différentes natures mises au contact de celle-ci. Différents types d'interactions peuvent être mis en jeu dont les interactions de Van der Waals, les interactions hydrogènes, les interactions acide-base comme cela a été montré dans le chapitre sur l'adsorption. Selon la nature de la sonde (apolaire, polaire, linéaire, ramifiée, ou cyclique), on a accès à différentes grandeurs de l'énergie de surface, comme les composantes dispersive et spécifique de l'énergie de surface, les composantes acide et basique, l'indice de morphologie. La mesure de ces grandeurs a déjà fait l'objet de nombreux travaux sur divers solides comme les charges minérales [26, 27, 28, 29], les produits pharmaceutiques [30] ...

Avant d'aborder la théorie de la chromatographie gazeuse inverse, une mise au point s'impose sur la définition des différents termes : solutés, adsorbable, sonde. Les trois désignent des molécules volatiles et leur utilisation va dépendre de la technique mise en oeuvre. Le terme soluté est classiquement utilisé en chromatographie gaz-liquide où la phase mobile liquide possède les propriétés d'un solvant vis-à-vis des espèces injectées appelées de ce fait solutés. Le terme adsorbable est utilisé dans les techniques de caractérisation basées sur des phénomènes d'adsorption, le solide

est appelé adsorbant et le fluide susceptible d'être retenu à la surface du solide est l'adsorbable, on rencontrera parfois le terme adsorbat. Quant au terme sonde, il désigne des molécules parfaitement identifiées permettant la caractérisation des propriétés de surface d'un solide et il est couramment employé en CGI.

La CGI-DI consiste à injecter de très faibles quantités de sondes l'une après l'autre ou en série. L'adsorption des molécules gazeuses se fait d'une manière réversible à la surface du support, et le mélange gazeux peut être considéré comme un gaz parfait, donc toutes les interactions entre les molécules sondes sont nulles qu'elles soient adsorbées ou désorbées. Les sondes sont, dans la grande majorité des cas, des molécules organiques. Dès leur injection à l'entrée de l'appareil, les sondes se diluent dans le gaz vecteur qui les entraîne à travers la colonne. Les interactions moléculaires entre les sondes et la phase stationnaire freinent ces molécules, qui se déplacent ainsi moins vite que le gaz vecteur. En outre, celles-ci se déplacent à des vitesses différentes, selon l'intensité des interactions. Il en résulte qu'elles émergent de la colonne à tour de rôle sous la forme de pics (figure 5.1), d'autant plus élargis que leur temps de transit est plus long, selon le même principe qu'en Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) classique.

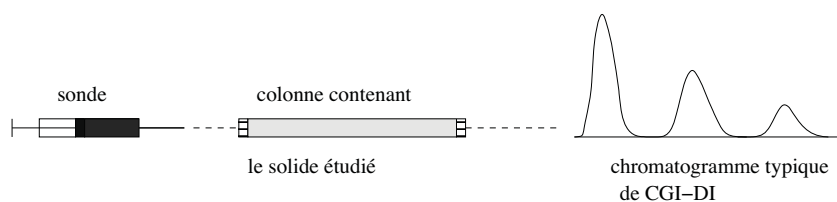


FIG. 5.1: Principe de l'injection de molécules sondes en CGI-DI

### 5.1.1 Grandeurs expérimentales

Les grandeurs utilisées en CGI sont les mêmes que celles utilisées en CPG classique comme le temps de rétention ( $t_r$ ). C'est le temps qui sépare l'instant de l'injection et celui de l'apparition du sommet du pic dans le cas de pics symétriques. Chaque sonde a son propre temps de rétention qui dépend de ses interactions avec la phase solide. Cependant, un gaz non retenu, comme le méthane, suit le gaz vecteur à travers la colonne et émerge après un certain temps appelé temps mort  $t_0$ . Ainsi pour chaque sonde, est défini le temps net de rétention  $t_n = t_r - t_0$  qui traduit uniquement son temps de séjour sur la surface du support chromatographique. La figure 5.2 représente un chromatogramme classique présentant le pic du méthane et celui de la sonde injectée.

Le volume net de rétention  $V_n$ , qui sert à déterminer les grandeurs thermodynamiques, correspond au volume de gaz vecteur qui traverse la colonne depuis l'introduction de la sonde jusqu'à la sortie du maximum du pic déduit du volume de rétention du méthane  $V_0$ . Il est lié au temps de rétention par la relation suivante :

$$V_n = D_c(t_r - t_0) \quad (5.1)$$

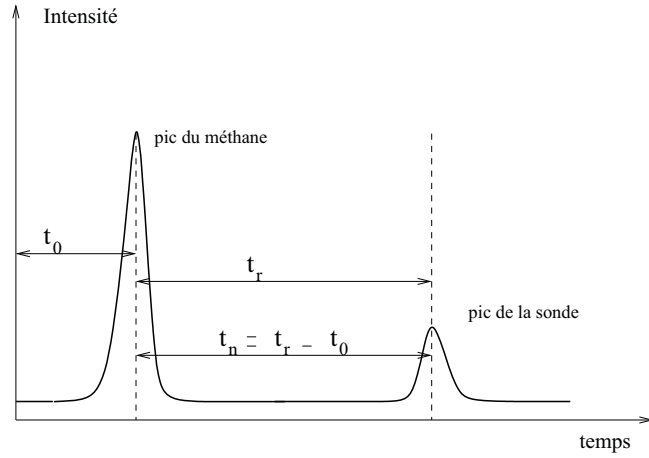


FIG. 5.2: Détermination du temps net de rétention

Avec  $D_c$  le débit corrigé du gaz vecteur par la relation suivante :

$$D_c = j D_m \left( 1 + \frac{P_{H_2O}}{P_{atm}} \right) \frac{T_c}{T_a} \quad (5.2)$$

$D_m$  est le débit mesuré du gaz vecteur à l'aide du débitmètre à bulles à la sortie de la colonne,  $T_c$  et  $T_a$  sont respectivement la température de la colonne et la température ambiante au moment de la mesure du débit,  $P_{atm}$  et  $P_{H_2O}$  sont respectivement la pression atmosphérique au moment de l'analyse et la pression de vapeur saturante de l'eau à  $T_a$ .

Le coefficient  $j$  de James-Martin [31] tient compte de la compressibilité du gaz dans la colonne sous l'action de la perte de charge  $\Delta P$  dans la colonne :

$$j = \frac{3 \left( 1 + \frac{\Delta P}{P_{atm}} \right)^2 - 1}{2 \left( 1 + \frac{\Delta P}{P_{atm}} \right)^3 - 1} \quad (5.3)$$

Ce coefficient est toujours inférieur ou égal à 1 [32].

Le volume de rétention spécifique  $V_g$  est également utilisé, il permet de rapporter le volume net de rétention à l'unité de masse d'adsorbant  $m_a$  et à la température de  $0^\circ\text{C}$  :

$$V_g = \frac{V_n}{m_a} \cdot \frac{273}{T_c} \quad (5.4)$$

### 5.1.2 La thermodynamique appliquée à la CGI-DI

Dans les conditions de la CGI-DI, les interactions sonde-sonde sont supposées négligeables. Selon les molécules sondes apolaires ou polaires, différents paramètres thermodynamiques peuvent être déterminés. D'une part l'injection d'alcane linéaires

conduit à la mesure des interactions de London et au calcul de la composante dispersive de l'énergie de surface  $\gamma_s^d$ . L'injection d'alcane cycliques ou ramifiés permet l'étude de la nanomorphologie de la surface du solide et le calcul de l'indice de morphologie  $I_M$ .

D'autre part l'injection de molécules acides ou basiques permet le calcul de la composante spécifique de l'énergie de surface  $\gamma_s^{sp}$  et des constantes d'acidité et de basicité,  $K_A$  et  $K_D$ .

### 5.1.2.1 L'enthalpie libre standard d'adsorption $\Delta G_a^0$

En dilution infinie, et dans les conditions d'idéalité de la chromatographie, la loi de Henry s'applique (isotherme linéaire) et le volume net de rétention est donné par la relation :

$$V_n = K.s \quad (5.5)$$

$V_n$  est le volume net de rétention,  $K$  est la constante de Henry et  $s$  représente la surface totale accessible à la sonde.

L'équation générale de la CGI-DI exprime la variation d'enthalpie libre standard d'adsorption  $\Delta G_a^0$ , qui accompagne le passage de la molécule de l'état gazeux à l'état adsorbé. Cette variation d'enthalpie libre peut être exprimée en fonction du volume net de rétention de la sonde injectée :

$$-\Delta G_a^0 = RT \ln \left( \frac{V_n P_0}{s m_a \Pi_0} \right) \quad (5.6)$$

ou

$$-\Delta G_a^0 = RT \ln V_n + C \quad (5.7)$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  la température en Kelvin,  $s$  la surface spécifique du solide en  $m^2/g$ ,  $m_a$  la masse de solide introduite dans la colonne en grammes,  $\Pi_0$  la pression d'étalement de référence,  $P_0$  la pression gazeuse de référence.  $\Pi_0$  (ou  $C$  dans l'équation 5.7) est une constante qui dépend de l'état de référence choisi pour les phases gazeuse et adsorbée.

La littérature propose deux états de référence distincts, celui de *Kemball et Rideal* et celui de *De Boer*.

#### Etat de référence de *Kemball et Rideal* [33]

Le premier état de référence a été proposé par *Kemball et Rideal*. Ils considèrent que la sonde adsorbée à la surface sur une épaisseur  $\delta$  occupe un volume  $A\delta$ , le soluté se comportant comme un gaz parfait à 0°C, sous une pression de 1 atmosphère. On obtient ainsi pour une épaisseur  $\delta$  égale à 6Å :

$$P_0 = 1,013.10^5 Pa \quad \Pi_0 = 6,08.10^{-5} N.m^{-1} \quad (5.8)$$

### Etat de référence de De Boer [34]

Le deuxième état de référence a été celui de De Boer qui considère que les molécules adsorbées (système bidimensionnel) sont éloignées de la distance moyenne entre les molécules d'un gaz parfait à 0°C sous une pression de 1 atmosphère. On a donc :

$$P_0 = 1,013.10^5 Pa \quad \Pi_0 = 3,38.10^{-4} N.m^{-1} \quad (5.9)$$

Pour s'affranchir des constantes  $P_0$  ou  $C$ , on se base sur une observation commune à la chromatographie analytique, à savoir qu'au sein d'une famille d'homologues chimiques, le logarithme de  $V_n$  est une fonction linéaire du nombre de carbone,  $n_c$ , pour  $n_c \geq 4$ . En injectant une série d'alcane linéaires, on peut tracer  $RT \ln V_n$  en fonction du nombre de carbone des alcanes injectés (figure 5.3). On constate que l'enthalpie libre standard d'adsorption de sondes n-alcane (qui ne peuvent échanger que des interactions dispersives) varie linéairement en fonction de leur nombre  $n_c$  d'atomes de carbone. La pente de la droite obtenue correspond à l'incrément d'énergie libre par groupement méthylène, puisque pour passer d'un alcane à  $n$  atomes de carbone à un alcane à  $(n+1)$  atomes de carbone, il faut rajouter un groupement  $-CH_2-$ .

$$-\Delta G_a^{CH_2} = \Delta G_{n_c+1} - \Delta G_{n_c} \quad (5.10)$$

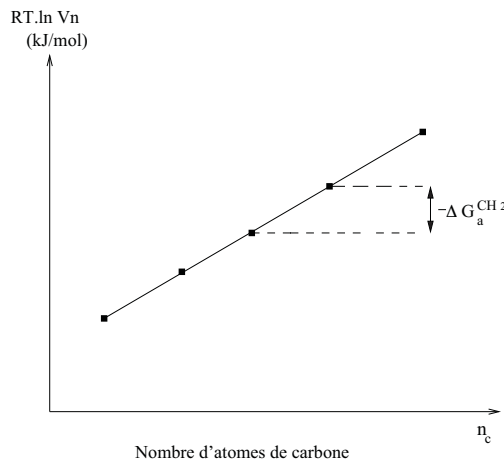


FIG. 5.3: Variation de l'énergie libre d'adsorption en fonction du nombre d'atomes de carbone,  $n_c$ , des sondes n-alcane

D'après l'équation 5.7, on obtient :

$$-\Delta G_a^{CH_2} = RT \ln \frac{V_{n+1}}{V_n} \quad (5.11)$$

$V_n$  et  $V_{n+1}$  sont les volumes nets de rétention des alcanes avec  $n$  et  $n+1$  atomes de carbone.

### 5.1.2.2 L'enthalpie d'adsorption $\Delta H_a$

La détermination de  $\Delta G_a$  à différentes températures permet de calculer d'autres grandeurs thermodynamiques et notamment l'enthalpie d'adsorption  $\Delta H_a$  d'une sonde à partir de la relation :

$$\Delta H_a = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta G_a^0}{T} \right) = \frac{\partial(R \ln V_n)}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} \quad (5.12)$$

En reportant  $R \ln V_n$  en fonction de  $1/T$  sur un graphe, on obtient une droite dont la pente donne la variation d'enthalpie d'adsorption de la sonde.

### 5.1.3 La composante dispersive de l'énergie de surface $\gamma_S^d$

D'après Fowkes, si la sonde n'échange que des interactions dispersives avec le solide, le travail d'adhésion réversible peut s'écrire selon l'équation 4.26 citée ci-après :

$$W_a = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} \quad (5.13)$$

avec  $\gamma_S^d$  et  $\gamma_L^d$  respectivement les composantes dispersives de l'énergie de surface du solide et de la sonde exprimées en  $mJ/m^2$ .

Ainsi pour un système solide-alcane, l'équation devient :

$$W_a^{CH_2} = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_{CH_2}^d} \quad (5.14)$$

avec  $\gamma_{CH_2}$  l'énergie d'une substance ne contenant que des groupements méthylène  $CH_2$  comme le polyéthylène.

Dorris et Gray [35] relient l'enthalpie libre d'adsorption d'un groupe méthylène  $\Delta G_a^{CH_2}$  au travail d'adsorption de ce même groupement à la surface du solide  $W_a^{CH_2}$  :

$$\Delta G_a^{CH_2} = \mathcal{N} \cdot a_{CH_2} \cdot W_a^{CH_2} \quad (5.15)$$

avec  $\mathcal{N}$  le nombre d'Avogadro et  $a_{CH_2}$  l'aire occupée par un groupement méthylène adsorbé, estimée à  $0,06 \text{ nm}^2$ .

On peut alors établir la formule suivante :

$$\Delta G_a^{CH_2} = 2 \cdot \mathcal{N} \cdot a_{CH_2} \cdot \sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_{CH_2}^d} \quad (5.16)$$

Soit :

$$\gamma_S^d = \frac{(\Delta G_a^{CH_2})^2}{4\mathcal{N}^2 \cdot a_{CH_2}^2 \cdot \gamma_{CH_2}^d} \quad (5.17)$$

Ainsi en combinant 5.11 et 5.17, on obtient :

$$\gamma_S^d = \frac{\left( RT \ln \left( \frac{V_{n+1}}{V_n} \right) \right)^2}{4\mathcal{N}^2 \cdot a_{CH_2}^2 \cdot \gamma_{CH_2}^d} \quad (5.18)$$

$\gamma_{CH_2}$ , qui est l'énergie de surface d'un solide constitué uniquement de groupements méthylène, est déterminée sur le polyéthylène, à partir de la formule :

$\gamma_{CH_2} = 35,6 - 0,058(T - 20)$  avec T, température en °C. A 20°C,  $\gamma_{CH_2} = 35,6 \text{ mJ.m}^{-2}$ .

Il faut noter que la méthode de Dorris et Gray est basée sur différentes hypothèses :

- la surface du solide doit être plane à l'échelle moléculaire (elle ne doit pas comporter de micropores à l'origine de phénomènes d'insertion non pris en compte par ce modèle),
- la surface est énergétiquement homogène,
- l'énergie d'adsorption est égale, au signe prêt, à l'énergie de désorption,
- $\Delta G_a$  et  $\Delta H_a$  des n-alcanes doivent être corrélés de façon linéaire.

L'injection d'alcanes linéaires permet le calcul de la composante dispersive de l'énergie de surface, alors que l'injection d'alcanes cycliques ou ramifiés permet le calcul d'un indice de morphologie.

#### 5.1.4 L'indice de morphologie

##### L'indice de morphologie selon Papirer et Balard $I_M$ [36]

La surface d'un solide n'est que rarement plane et parfaite. Quantité de défauts peuvent y être retrouvés, comme, par exemple, des marches formées par la superposition incomplète de deux plans cristallins ou encore des défauts d'empilement de plans créant des anfractuosités de dimensions moléculaires. Aussi, certains solides présentent de par leur structure cristalline, des feuilletts suffisamment écartés pour autoriser l'insertion des sondes alcanes. Ces irrégularités de surface constituent autant de sites privilégiés où les molécules linéaires s'adsorbent en subissant des interactions de la part de plus d'une surface.

Pour les molécules ramifiées, l'adsorption est limitée par l'encombrement de la molécule et de la nanomorphologie de la surface d'adsorption. Dans ce cas, le potentiel d'interaction est diminué et tout se passe comme si la surface accessible était plus faible.

Pour rendre compte de ces effets stériques, un indice de morphologie  $I_M$  a été proposé par Balard. Il rend compte, pour une température donnée, de la différence d'accessibilité à la surface entre une molécule d'alcan ramifiée et une molécule linéaire comportant le même nombre d'atomes de carbone :

$$I_M = 100 \times \frac{t_{N_{solide}(ramifie)}}{t_{N_{solide}(lineaire)}} \cdot \frac{t_{N_{A130}(lineaire)}}{t_{N_{A130}(ramifie)}} \quad (5.19)$$

où  $t_{N_{solide}(lineaire)}$  ( $t_{N_{solide}(ramifie)}$ ) et  $t_{N_{A130}(lineaire)}$  ( $t_{N_{A130}(ramifie)}$ ) sont respectivement les temps de rétention de sondes alcanes isomères linéaires (ramifiés) mesurés sur

le solide étudié et sur une surface de référence (silice Aerosil 130, produite par Degussa, silice d'hydropyrogénation non microporeuse dont la surface est plane à l'échelle moléculaire).

Cet indice représente donc le pourcentage de la surface accessible aux molécules ramifiées. Il prend en compte à la fois l'accessibilité de la surface et la forme de la molécule sonde. En effet, dans le cas d'un solide de surface plane, le rapport  $\frac{t_{N_{A130}(linéaire)}}{t_{N_{A130}(ramifiée)}}$  reflète la différence d'accessibilité à la surface due uniquement à la géométrie des molécules.

Cependant cet indice présente des limitations. D'une part, le solide étudié doit présenter la même chimie de surface que la silice Aerosil 130, ce qui limite l'usage de cette relation aux silices et silicates. Si on veut appliquer cette relation à d'autres types de surface, il faut auparavant trouver un solide de référence de même nature chimique et plan à l'échelle moléculaire. D'autre part, pour les solides dont l'énergie "apparente" de surface mesurée par CGI est élevée, il est difficile de faire la part entre la contribution de la morphologie et celle de l'énergie de surface.

Pour pallier ces difficultés, Brendlé [37] a recherché une nouvelle méthode capable de rendre compte de la nanomorphologie des surfaces.

### **L'indice de morphologie selon Brendlé $I_M(\chi_T)$ [37]**

Dans le cas d'une molécule d'alcane linéaire adsorbée sur une surface plane, tous les groupements  $CH_2$  et  $CH_3$  qu'elle comporte peuvent interagir avec cette surface en s'adsorbant sur elle. Dans le cas d'une molécule ramifiée comportant le même nombre d'atomes venant s'adsorber sur cette même surface solide, la capacité d'interaction du solide reste inchangée du fait de sa planéité. Ce sera donc la morphologie de la sonde elle-même et non celle de la surface qui va déterminer l'énergie d'interaction solide-sonde. Du fait de la géométrie de la molécule, tous les groupements  $CH_2$  et  $CH_3$  ne seront pas à la même distance de la surface lorsque la molécule sera adsorbée. La contribution de chaque groupement  $CH_2$  et  $CH_3$  ne sera pas équivalente à celle opérant pour la molécule linéaire.

Ce développement pour une surface plane reste valable pour des surfaces plus irrégulières. Il met en avant le facteur limitatif, d'un point de vue énergétique, que constitue la géométrie de la molécule au cours de l'adsorption. Les travaux de Brendlé ont reposé sur la détermination d'un paramètre  $\chi_T$  pour chaque molécule ramifiée.  $\chi_T$  traduit le nombre de groupements  $CH_2$  et  $CH_3$  que devrait comporter un alcane linéaire pour interagir avec une surface de la même manière que la molécule ramifiée. Il est basé sur les indices de topologie de Wiener.

$\chi_t$  peut être un nombre entier, on le calcule pour chaque molécule apolaire par la formule suivante :

$$\chi_T = 1,8789.w^{0,3271} \quad (5.20)$$

où  $w$  est l'indice de Wiener. Cet indice est la somme des distances, exprimées en nombre de liaisons C-C, entre chaque couple d'atomes de carbone que comporte la molécule. Il se calcule à partir du schéma de la molécule [37].



On peut alors calculer  $IM(\chi_T)$  par la formule suivante :

$$I_M(\chi_T) = 100 \cdot \frac{\chi_{exp} - \chi_T}{\chi_T} = 100 \cdot \frac{\Delta\chi_T}{\chi_T} \quad (5.21)$$

$\chi_{exp}$  est calculé à partir de la formule suivante :

$$\chi_{exp} = \frac{\ln(t_n) - b}{a} \quad (5.22)$$

avec a et b déterminés à partir des alcanes linéaires lors du tracé de  $t_n = \exp(a \cdot n_c + b)$ .

Ainsi si le temps de rétention mesuré pour la sonde cyclique ou ramifiée correspond au temps de rétention estimé, autrement-dit si les  $\chi_{exp}$  et  $\chi_T$  sont équivalents, il est alors possible d'affirmer que la surface est plane à l'échelle moléculaire ou plus exactement que l'accessibilité de la sonde cyclique ou ramifiée à la surface est équivalente à celle des alcanes linéaires (surface morphologiquement homogène). Dans le cas contraire, la surface du solide étudié n'est pas lisse (surface hétérogène).

#### **L'indice de morphologie $I_m(\chi_T)$ selon Balard et al.[38]**

Il a été montré que les molécules cycliques et branchées se retrouvent clairement en dessous de la droite des alcanes, les effets d'exclusion de taille mènent à une forte diminution de l'énergie libre d'adsorption par rapport aux alcanes linéaires. Cette diminution de l'énergie libre,  $-\Delta G_a^M$ , est obtenue en soustrayant l'enthalpie libre d'adsorption de l'alcane cyclique ou branché à l'enthalpie libre d'adsorption d'un hypothétique alcane linéaire contenant le même nombre d'atomes de carbone, cette dernière étant obtenue à partir de la droite des alcanes. La figure 5.4 illustre ce calcul dans le cas d'une silice cristalline (H-magadiite). Le terme  $-\Delta G_a^M$  correspond à la contribution du facteur morphologique à la perte d'énergie d'interaction pour un alcane cyclique ou branché par rapport à l'alcane linéaire équivalent en nombre d'atomes de carbone.

L'indice de morphologie  $I_m(\chi_T)$  est donné par l'expression :

$$I_m(\chi_T) = e^{\frac{-\Delta G_a^M}{RT}} \quad (5.23)$$

Quand cet indice est faible devant 1, il témoigne d'une discrimination par la surface entre les sondes alcanes linéaires et les sondes cycliques ou ramifiées, résultant d'une rugosité de surface. A l'inverse si l'indice tend vers 1, la rugosité tend à disparaître.

L'injection de sondes ramifiées permet donc d'obtenir un indice de morphologie.

L'injection de sondes polaires va nous donner accès à la composante spécifique de l'énergie de surface du solide.

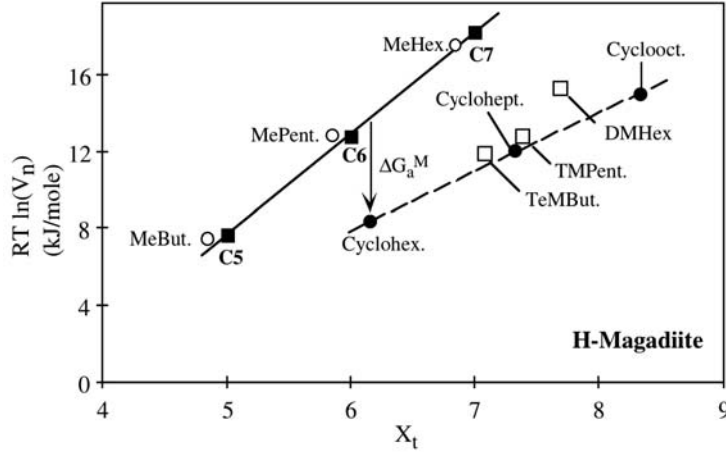


FIG. 5.4: Variation de  $RT \ln(V_n)$  en fonction de l'indice de topologie  $\chi_T$  pour des sonde alcanes linéaires, cycliques et ramifiés pour une silice cristalline : H-magadiite

### 5.1.5 Le paramètre d'interaction spécifique $I_{sp}$

Les interactions “acide-base” font partie de la famille des interactions spécifiques. Celles-ci comportent entre autre les interactions polaires, ioniques, électriques, métalliques. Mais ce sont les interactions acide-base qui le plus souvent déterminent le comportement des solides tels que les oxydes métalliques.

Les interactions échangées par une sonde comportant des hétéroatomes (Cl, F, N, ...) ou des liaisons multiples avec une surface polaire sont séparées en deux catégories : les interactions dispersives (London, non spécifiques) et les interactions spécifiques :

$$\Delta G_a = \Delta G_a^d + \Delta G_a^{sp} \quad (5.24)$$

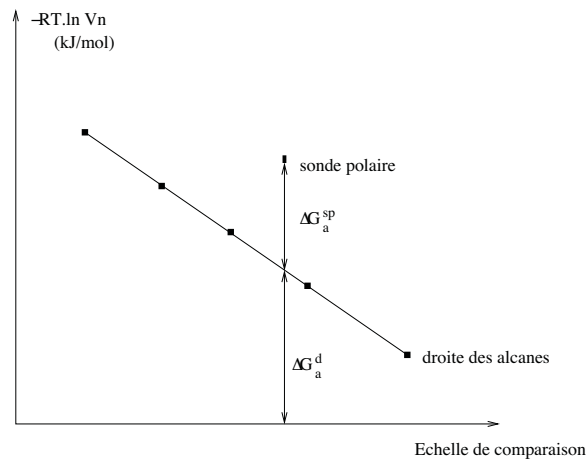


FIG. 5.5: Détermination de la variation d'enthalpie libre spécifique d'une sonde polaire également appelée  $I_{sp}$

Du point de vue théorique, la séparation de la variation de l'enthalpie libre d'adsorption d'une sonde polaire en deux termes, l'un dû aux interactions spécifiques ( $\Delta G_a^{sp}$  aussi appelé  $I_{sp}$ ), l'autre dû aux interactions dispersives ( $\Delta G_a^d$ ), est chose

aisée. Le principal problème pour pouvoir appliquer le concept théorique est de trouver une échelle de comparaison commune aux sondes polaires et apolaires. Les variations d'enthalpie libre d'adsorption ( $-\Delta G_a = RT \ln V_n$ ) des sondes alcanes servant de référence, décrivent généralement une droite, les sondes polaires plus interactives se placent au dessus de celles-ci. Pour les molécules polaires, la contribution due aux interactions spécifiques  $\Delta G_a^{sp}$  à cette variation globale d'enthalpie est obtenue en soustrayant au  $\Delta G_a$  global, la contribution dispersive estimée à partir des sondes n-alcanes de référence (figure 5.5). C'est ici qu'interviennent différentes méthodes d'estimation des interactions spécifiques qui se distinguent les unes des autres par le choix de l'échelle de comparaison.

Les trois échelles les plus couramment utilisées sont le paramètre  $\chi_t$  établi par Brendlé [39, 40], le logarithme de la pression de vapeur saturante  $\log P_0$  (modèle de Saint Flour et Papirer, [41, 42]). Le gros avantage de cette seconde échelle vient de la facilité à accéder aux valeurs de pressions de vapeurs saturantes disponibles dans la littérature. Il arrive toutefois que cette méthode ne soit pas applicable pour comparer des molécules polaires car les interactions de type spécifique diminuent les  $P_0$  de ces molécules, ce qui implique, au niveau de la courbe, un décalage des sondes polaires vers les faibles  $\log P_0$ . La troisième méthode (modèle de Schultz, [43]) utilise la grandeur  $a\sqrt{\gamma_L^d}$ , où  $a$  représente l'aire de la molécule adsorbée en  $\text{\AA}^2$  et  $\gamma_L^d$  la composante dispersive de l'énergie de surface de la sonde à l'état liquide.

### 5.1.6 Les constantes d'acidité et de basicité

Après avoir déterminé la variation d'enthalpie libre spécifique  $\Delta G_a^{sp}$  de la surface d'un solide, il est possible d'estimer son caractère acide et son caractère basique.

#### L'enthalpie spécifique

L'injection de sondes polaires, acides ou basiques au sens de Lewis, permet d'estimer le caractère acido-basique de la surface d'un solide. La variation de l'enthalpie libre spécifique  $\Delta G_a^{sp}$  permet de calculer l'enthalpie spécifique  $\Delta H_a^{sp}$  qui traduit l'interaction acido-basique du solide avec la sonde :

$$\Delta G_a^{sp} = \Delta H_a^{sp} - T\Delta S_a^{sp} \quad (5.25)$$

La détermination de  $\Delta G_a^{sp}$  à différentes températures permet de tracer la droite de variation de  $\Delta G_a^{sp}$  en fonction de T. La pente de cette droite est égale à  $\Delta S_a^{sp}$  et l'ordonnée à l'origine à  $\Delta H_a^{sp}$ .

#### La méthode de Gutmann

La chromatographie Gazeuse Inverse permet d'évaluer les interactions acide-base de type Lewis échangées entre la surface d'un solide et des molécules polaires. Gutmann [44] a classifié les molécules polaires en leur attribuant un nombre donneur d'électrons (ND) et un nombre accepteur d'électrons (NA) qui rendent compte respectivement de la basicité et de l'acidité de la molécule. Par analogie avec l'approche

de Gutmann, Papirer et al. [41] ont proposé de caractériser le solide par deux paramètres  $K_A$  et  $K_D$  qui reflètent respectivement le caractère acide et le caractère basique du solide. Ces deux constantes mesurent la capacité du solide à développer respectivement des interactions acide et basique avec des sondes basiques, acides ou amphotères. Elles sont reliées à l'enthalpie spécifique  $\Delta H_a^{sp}$  par la relation :

$$-\Delta H_a^{sp} = K_A \cdot ND + K_D \cdot NA \quad (5.26)$$

où  $K_A$  et  $K_D$  représentent respectivement le caractère acide et le caractère basique du solide et ND et NA les nombres donneur et accepteur d'électrons de la sonde selon l'échelle de Gutmann [44].

L'équation 5.26 peut s'écrire :

$$\frac{-\Delta H_a^{sp}}{NA} = K_A \cdot \frac{ND}{NA} + K_D \quad (5.27)$$

La représentation de  $\frac{-\Delta H_a^{sp}}{NA}$  en fonction de  $\frac{ND}{NA}$  donne une droite de pente  $K_A$  et d'ordonnée à l'origine  $K_D$ .

Après avoir présenté les différents calculs des composantes de l'énergie de surface d'un solide, ou encore comment mesurer sa rugosité de surface, le chapitre suivant est consacré à un état de l'art des différents travaux réalisés en CGI-DI sur les aluminés.

## 5.2 Etat de l'art sur les travaux réalisés en CGI-DI sur les aluminés

L'alumine a fait l'objet de quelques études en CGI-DI que nous allons présenter mais il est à noter la littérature restreinte sur le sujet. Papirer et al. [45, 46] ont suivi l'évolution de la composante dispersive de l'énergie de surface et du paramètre d'interaction spécifique en fonction de la nature de l'alumine et aussi selon le traitement thermique. L'étude a porté sur trois aluminés qui diffèrent par leur teneur en impuretés. Le tableau 5.1 présente les caractéristiques des poudres d'aluminés  $\alpha$ , surface BET en  $m^2 \cdot g^{-1}$  et teneur en impuretés exprimée en ppm par rapport à l'alumine. Il faut noter de fortes variations des teneurs en  $SiO_2$  selon les aluminés.

Echantillon	BET ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	CaO	$SiO_2$	$Na_2O$	MgO
A	10,6	25	45	<100	<10
B	9,3	580	630	550	730
C	0,7	390	1050	300	<20

TAB. 5.1: Surface spécifique ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) et teneur en impuretés de différents aluminés

Les résultats présentés dans le tableau 5.2 montrent des variations très importantes de  $\gamma_s^d$ , la présence d'impuretés diminue sensiblement la composante dispersive de l'énergie de surface pour les aluminés. Les valeurs d' $I_{sp}$  montrent que la teneur en silice ou silicate présents à la surface des aluminés influe sur leur acidité et dans

Echantillon	$\gamma_S^d$	$I_{sp}$ dichlorométhane	$I_{sp}$ éther	$I_{sp}$ benzène
A	100	4,2	11,1	2,13
B	65	5,1	19,0	3,1
C	42	5,6	20,9	6,9

TAB. 5.2: Composante dispersive de l'énergie de surface en  $mJ.m^{-2}$  et paramètre d'interaction spécifique  $I_{sp}$  pour différentes sondes polaires en  $kJ.mol^{-1}$

une moindre mesure sur leur basicité. En effet les  $I_{sp}$  des sondes basiques (éther, benzène) mesurent le caractère acide des surfaces des alumines. Ce paramètre d'interaction spécifique augmente avec le taux de silice, l'acidité de la surface de ces alumines est donc liée à la teneur en silice ou en silicate présents en surface. L' $I_{sp}$  de la sonde acide (dichlorométhane) varie plus modérément, reflétant une variation plus faible du caractère basique de la surface en fonction des impuretés.

Une deuxième partie de l'étude porte sur différents traitements thermiques appliqués aux alumines. Les produits ayant subi préalablement un traitement thermique à des températures allant de 100 à 450°C, sont analysées en CGI-DI à 150°C. Il a été observé que pour une alumine  $\alpha$  ayant de faibles tailles de particules, les valeurs de  $\gamma_S^d$  augmentent nettement jusqu'à une température de traitement de 350°C puis décroissent. Les auteurs suggèrent qu'il existe en surface de cette alumine une couche d'hydroxyde susceptible d'évoluer avec le traitement thermique. La même observation est faite sur le suivi des variations des  $I_{sp}$  mesurés à l'aide de sondes polaires (dichlorométhane et benzène). Tout comme pour les  $\gamma_S^d$ , les valeurs d' $I_{sp}$  fluctuent dans une zone avoisinant les 300°C. Les fluctuations sont révélatrices d'importants changements de la structure superficielle de cette alumine.

En revanche, l'étude d'une autre alumine aux dimensions plus importantes indique qu'elle est peu sensible au traitement thermique car les valeurs de  $\gamma_S^d$  restent pratiquement constantes quelle que soit la température de traitement de cette alumine. Avec l'injection des sondes polaires, aucune variation des caractéristiques acido-basique n'est observée indiquant une indifférence de cette alumine au traitement thermique.

Perrin a étudié l'influence du broyage sur l'énergie de surface de poudres d'alumines [46]. Les résultats montrent que les valeurs de  $\gamma_S^d$  obtenues pour les alumines broyées sont supérieures à celles obtenues pour les alumines non broyées. Les valeurs peuvent passer par exemple de 48  $mJ.m^{-2}$  à 71  $mJ.m^{-2}$  d'une alumine non broyée à une alumine broyée. Différentes hypothèses ont été proposées pour expliquer cette augmentation de la composante dispersive de l'énergie de surface dont la formation et la croissance d'une couche d'alumine amorphe à la surface des alumines broyées. Cette couche d'amorphe créée au cours du broyage est certainement hydratée (présence d'hydroxydes et d'oxyhydroxydes d'aluminium au lieu d'alumine) et sans doute à l'origine des valeurs élevées de  $\gamma_S^d$  observées sur des alumines broyées. Une autre partie de cette étude a concerné l'influence du broyage sur l'acidité et la basicité superficielle des alumines. Deux sondes polaires ont été utilisées pour cette étude, l'une basique (l'éther éthylique) et l'autre acide (le dichlorométhane). Les résultats montrent que l'énergie d'interaction spécifique avec l'éther, donc l'acidité

de surface de l'alumine est la plus forte pour les aluminés non broyées. Cette interaction spécifique diminue pour les aluminés broyées. Cette diminution est aussi observée dans le cas des interactions entre les aluminés et le dichlorométhane, ce qui indique que la basicité de ces aluminés diminue aussi en fonction du broyage. Cette étude a donc souligné que les opérations de broyage sont susceptibles de modifier les capacités d'interactions des aluminés.

Les travaux d'Hamieh et al. [47] ont porté sur la mesure des caractéristiques superficielles acido-basiques de différents solides dont une alumine  $\alpha$  ainsi que sur un polymère le PMMA à différentes tacticités et sur le couple alumine-polymère adsorbé. Cette étude montre l'effet important de la tacticité du polymère adsorbé sur les propriétés acide-base de l'alumine  $\alpha$ . Le polymère isotactique interagit fortement avec la surface de l'alumine par ses groupements ester, ce qui diminue la basicité du système alumine-polymère. Dans le cas du PMMA syndiotactique, certains de ses groupements basiques n'interagissent pas avec l'alumine, ce qui confère à la surface recouverte un caractère basique plus prononcé que lors de l'adsorption du PMMA isotactique, mais moins prononcé que celui avec le PMMA atactique.

Diaz et al. [48] ont mesuré les paramètres d'adsorption (enthalpie d'adsorption, énergie libre d'adsorption) de différents alcanes linéaires, alcanes cycliques, aromatiques, composés chlorés) sur des poudres d'aluminés par Chromatographie Gazeuse Inverse à Dilution Infinie. Les résultats ont montré que l'enthalpie d'adsorption était plus faible sur les aluminés mésoporeuses que sur les aluminés microporeuses.

Après avoir fait une présentation de la théorie de la CGI-DI et des principaux travaux de la littérature sur les aluminés, venons-en maintenant à la présentation de la technique de CGI à Concentration Finie par élution et par analyse frontale.

# Chapitre 6

## La CGI à Concentration Finie

La Chromatographie Gazeuse Inverse à Concentration Finie (CGI-CF) consiste à recouvrir la surface du solide d'une monocouche de molécule sonde, ainsi tous les sites énergétiques présents à la surface du solide contribuent à l'adsorption des molécules sondes et l'énergie mesurée reflète l'énergie moyenne de surface du solide. Deux méthodes peuvent être mises en oeuvre en CGI-CF : la méthode par élution et la méthode par analyse frontale. Elles permettent toutes deux le tracé d'isothermes de sorption et par exploitation de ces isothermes les calculs de surface spécifique et d'énergie de surface.

### 6.1 Méthode par élution

#### 6.1.1 Principe

Cette méthode consiste à analyser le front arrière du pic chromatographique obtenu par l'injection de quelques microlitres de molécule sonde à l'état liquide dans une colonne remplie. Les pics obtenus ne sont pas symétriques mais fortement déformés. Cela est dû au fait que les dernières molécules sortant de l'injecteur arrivent sur une surface déjà saturée en sonde ce qui diminue leur temps de rétention et le signal obtenu correspond à la relaxation des molécules de sonde par la surface du solide. A partir de ce signal, on a accès à l'isotherme de désorption.

La figure 6.1 présente l'évolution de la forme des pics chromatographiques obtenus lors de l'injection de quantités croissantes de sondes en fonction du type d'isotherme II ou III. En effet la forme du pic est reliée au type d'isotherme.

Pour de faibles quantités de sondes injectées, le pic chromatographique a une allure de courbe de Gauss (a), la hauteur du pic croît avec le volume de sonde injecté, le temps de rétention relevé au sommet du pic reste constant. La quantité de sonde désorbée  $N_{des}$  est donc proportionnelle à la hauteur du signal elle-même proportionnelle à la pression partielle de la sonde. Ce type de chromatogramme correspond au domaine de l'isotherme où la loi de Henry est vérifiée, on se situe dans le cadre de la CGI à dilution infinie.

Si l'on continue à augmenter la quantité de sonde injectée (b et c), le pic chromatographique se déforme, il n'est plus symétrique, le sommet du pic apparaît pour des

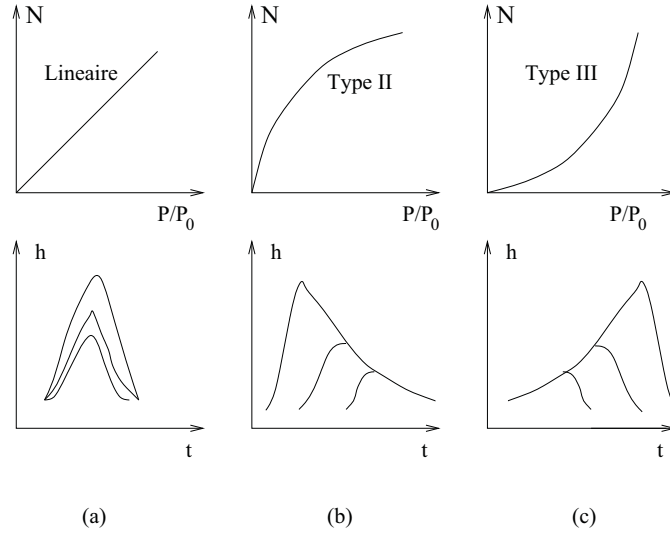


FIG. 6.1: Isothermes de sorption et formes des pics chromatographiques

temps de rétention de plus en plus faibles ou inversement selon le type d'isotherme II ou III. Dans le cas d'une isotherme de type II (figure 6.2), l'injection de volumes croissants de sonde se traduit par l'obtention de chromatogrammes présentant des temps de rétention de plus en plus faibles (chromatogrammes c1, c2 et c3), avec un recouvrement des fronts diffus arrières de ces chromatogrammes jusqu'à atteindre un chromatogramme (c4) avec un temps de rétention minimum correspondant au point d'inflexion de l'isotherme, c'est à dire à la formation d'une couche monomoléculaire de la sonde à la surface du solide .

Si l'on continue à augmenter la quantité de sonde injectée, la forme du pic (c5) présente un plateau à son sommet symbolisant la formation de multicouches.

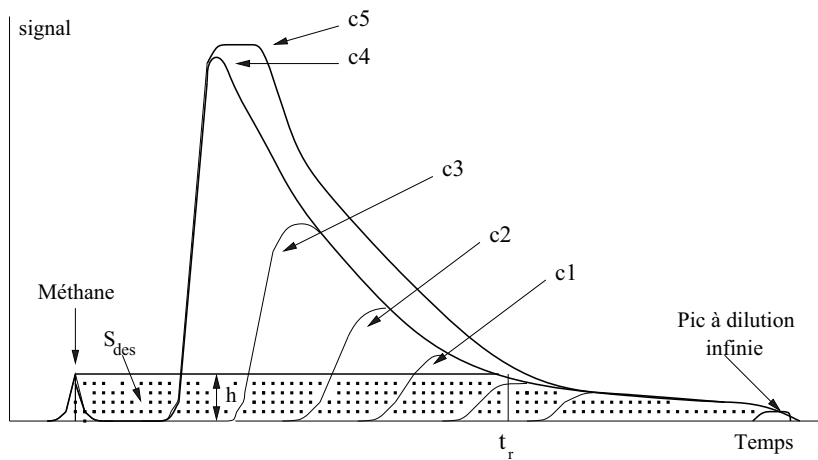


FIG. 6.2: Allures des pics chromatographiques obtenus pour des quantités croissantes de sondes injectées dans le cas d'une isotherme de type II



### 6.1.2 Test de réversibilité

Avant de passer à l'exploitation du chromatogramme expérimental, il convient de considérer un point important. A la surface d'un solide, il existe toujours des sites de très haute énergie. Ceci fait que même si le signal paraît être revenu expérimentalement à la ligne de base, on ne peut exclure qu'une faible fraction des molécules reste fixée irréversiblement à la surface du solide. Pour s'en assurer, à la fin de l'analyse, on augmente la température du four pour atteindre une température bien supérieure à la température d'analyse. Il est alors observé un deuxième pic qui correspond à la thermodésorption des molécules fixées irréversiblement à la surface à la température d'analyse. La figure 6.3 présente un chromatogramme typique de CGI-CF par élution et de son pic associé de thermodésorption.

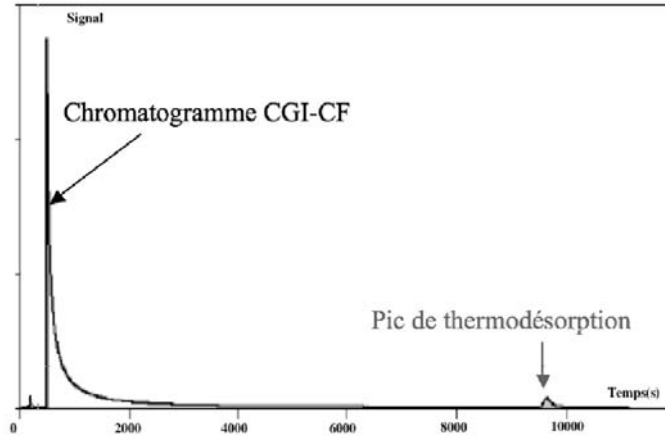


FIG. 6.3: Chromatogramme expérimental et le pic de thermodésorption associé

Selon la sonde injectée, l'aire relative du pic de thermodésorption peut varier de 0 à une dizaine de pourcents de l'aire du pic chromatographique. En associant l'analyse isotherme et la thermodésorption, nous avons accès à une estimation de la proportion de sites de très haute énergie, sites qui jouent un rôle important dans certaines applications comme le renforcement des élastomère ou la catalyse. Le rapport de l'aire du pic de thermodésorption à l'aire totale égale à la somme des aires des deux pics procure un indice d'irréversibilité  $I_{irr}$  avec :

$$I_{irr} = \frac{S_{th}}{(S_{rv} + S_{th})} \quad (6.1)$$

avec  $S_{rv}$  l'aire du pic chromatographique ou aire réversible et  $S_{th}$  l'aire du pic de thermodésorption.

Notons qu'il conviendrait mieux de parler de quasi-irréversibilité car l'aire du pic de thermodésorption dépendra du temps auquel on lance la thermodésorption. Nous allons voir maintenant comment exploiter le pic chromatographique.

### 6.1.3 Equation du bilan massique

Cette méthode par élution est une méthode dynamique, l'obtention de l'isotherme de désorption est possible à partir d'une seule injection, l'ensemble des points du front descendant du chromatogramme obtenu à la monocouche correspond à une succession d'équilibres thermodynamiques.

Cette méthode repose sur le fait que la dérivée de l'isotherme, au point du chromatogramme correspondant au temps de rétention  $t_r$  est directement liée au volume net de rétention  $V_n$  par la relation :

$$\left( \frac{\partial N_{des}}{\partial c} \right)_{t_r} = \frac{V_n}{m} \quad (6.2)$$

avec  $N_{des}$  la quantité de molécules désorbées,  $c$  la concentration de la sonde et  $m$  la masse d'adsorbant.

Cette équation n'est valide que si certaines conditions sont respectées. Dans le cas réel, il faut tenir compte de la courbure de l'isotherme, l'effet de sorption, la compressibilité du gaz, la nature réelle du gaz, etc. Conder et Purnell [49] ont proposé une équation 6.3 qui prend en compte ces facteurs. Cette équation suppose que le débit peut être considéré comme constant et égal au débit traversant la colonne en l'absence de sonde et que la sonde sous forme de vapeur dans le gaz vecteur a un comportement proche de celui d'un gaz parfait. L'équation est de la forme :

$$\left( \frac{\partial N_{des}}{\partial P} \right)_{t_r} = \frac{j \cdot D_m \cdot t_n}{m \cdot R \cdot T} \quad (6.3)$$

avec  $N_{des}$  le nombre de molécules désorbées,  $P$  la pression de la sonde à la sortie de la colonne,  $t_n$  le temps net de rétention du point caractéristique appartenant au front diffus du chromatogramme,  $j$  le facteur de correction de James-Martin [31] permettant de tenir compte de la compressibilité du gaz et  $D_m$  le débit de gaz mesuré à la sortie de la colonne et  $m$  la masse d'adsorbant contenu dans la colonne.

Par intégration, on accède aisément à la quantité désorbée  $N_{des}$  :

$$N_{des} = \frac{j \cdot D_m}{m \cdot R \cdot T} \int_0^P t_n dP \quad (6.4)$$

En application de l'équation 6.4, la détermination de l'isotherme de désorption, à partir d'un pic chromatographique, repose sur la détermination de l'aire  $S_{des}$  (qui est égale à  $\int_0^p t_n dp$ ) pour un grand nombre de points du front diffus du pic chromatographique comme l'illustre la figure 6.4. Nous avons :

$$S_{des} = a_1 + a_2 = t_r \cdot h(t_r) + \int_{t_f}^{t_r} h(t_r) \cdot dt \quad (6.5)$$

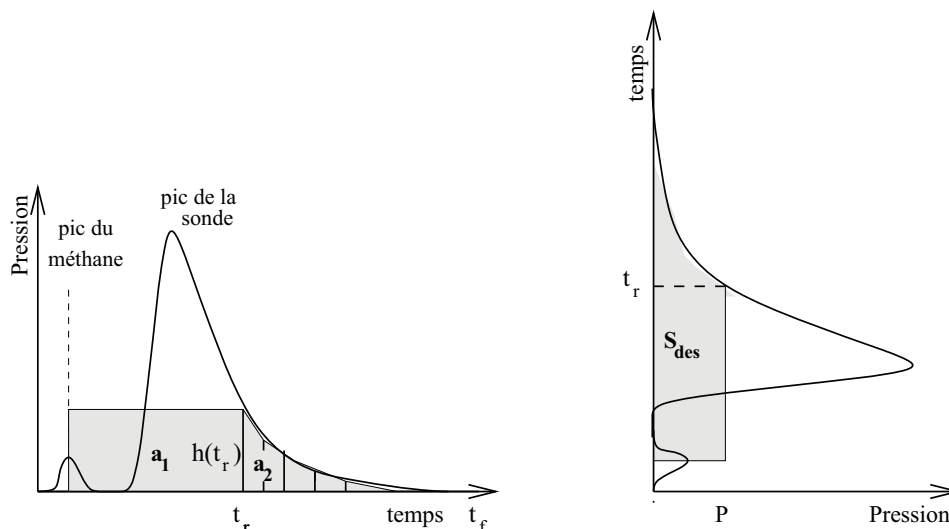


FIG. 6.4: Détermination de l'isotherme de désorption à partir d'un chromatogramme

La quantité désorbée est proportionnelle à l'aire  $S_{des}$ . Pour déterminer l'isotherme de désorption, il faut donc connaître le coefficient de réponse du détecteur qui, connaissant la quantité injectée, nous permet de remonter à la quantité désorbée et la pression partielle de la sonde. Ce coefficient de réponse dépend du type de détecteur utilisé. Nous donnons en annexe A les équations reliant quantité désorbée et pression à la hauteur du signal pour un détecteur FID. Nous pouvons retenir qu'au point du chromatogramme au temps  $t_r$ , la hauteur du signal est proportionnelle à la pression  $\frac{P}{P_0}$  et l'aire  $S_{des}$  est proportionnelle à la quantité de sonde désorbée  $N_{des}$ . Connaissant la quantité de sonde désorbée pour différentes valeurs de pressions partielles, le tracé de l'isotherme de désorption de la sonde à la surface du solide est ainsi aisément réalisable.

Une autre technique permet d'accéder au tracé d'isothermes de sorption, il s'agit de la CGI par analyse frontale.

## 6.2 Méthode par Analyse Frontale

### 6.2.1 Principe

Elle consiste à envoyer alternativement le gaz vecteur pur puis le gaz vecteur chargé avec un pourcentage connu de molécule sonde dans la colonne contenant le solide étudié. La figure 6.5 représente un chromatogramme typique d'analyse frontale.

L'injection du méthane permet la détermination du volume mort. Le passage du gaz vecteur pur au mélange gaz vecteur-sonde se traduit par l'apparition d'un front d'adsorption, puis lorsque l'équilibre thermodynamique d'adsorption/désorption des molécules sondes sur l'adsorbant est atteint, le signal se stabilise pour former un plateau.

Une fois le plateau atteint, l'envoi du gaz vecteur pur se traduit par l'apparition

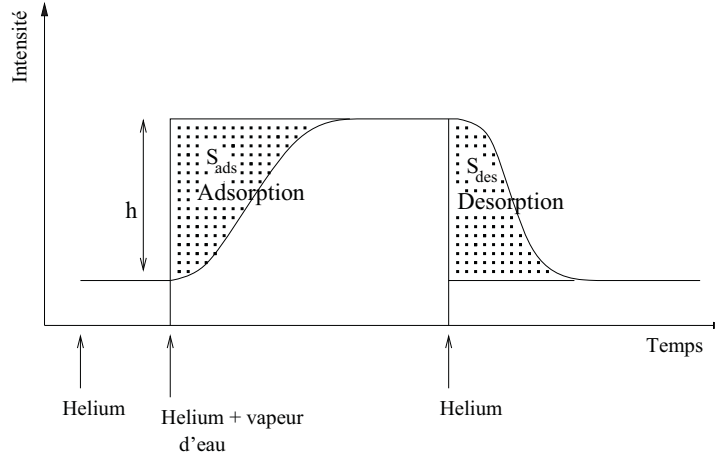


FIG. 6.5: Chromatogramme typique d'analyse frontale, mesure de la hauteur du plateau, des aires d'adsorption  $S_{ads}$  et de désorption  $S_{des}$

d'un front de désorption qui reflète le départ progressif des molécules adsorbées à la surface du solide contenu dans la colonne.

Quand toutes les molécules sont désorbées à la température d'analyse et que le signal est revenu à la ligne de base, une phase de thermodésorption est réalisée en augmentant la température d'analyse. En effet, le signal peut paraître revenir à la ligne de base sans que toutes les molécules soient désorbées, notamment celles adsorbées sur les sites de haute énergie. Si tel est le cas, la thermodésorption conduit à l'apparition d'un petit pic sur le chromatogramme. Comme en CGI-CF par élution, l'indice d'irréversibilité  $I_{irr}$  peut être calculé en utilisant l'équation 6.1 en remplaçant  $S_{rv}$  par  $S_{des}$ .

Expérimentalement, la sonde classiquement utilisée dans cette méthode est l'eau grâce au couplage d'un chromatographe et d'un générateur d'humidité (cf paragraphe 8.2.2).

Le même type de chromatogramme que celui de la figure 6.5 est enregistré à différents pourcentages d'humidité, présentant différentes hauteurs de plateau et différentes aires  $S_{ads}$  et  $S_{des}$ , permettant ainsi le tracé d'isothermes de sorption à partir de la détermination de la quantité adsorbée ou désorbée et de la pression de vapeur saturante de la sonde.

### 6.2.2 Détermination des quantités adsorbées et désorbées

Les quantités de molécules adsorbées  $N_{ads}$  et désorbées  $N_{des}$  sont proportionnelles respectivement aux aires des fronts d'adsorption  $S_{ads}$  et de désorption  $S_{des}$  comme il est démontré en annexe A. Ces quantités peuvent s'écrire sous la forme :

$$N_{ads} = \frac{D_c \cdot k_v \cdot S_{ads}}{m} \quad N_{des} = \frac{D_c \cdot k_v \cdot S_{des}}{m} \quad (6.6)$$

avec  $k_v$  le coefficient de réponse volumique du détecteur défini comme le rapport de proportionnalité entre la hauteur du signal  $h$  et la concentration  $c_s$  de la sonde (annexe A) à la sortie de la colonne.

Contrairement à la méthode par élution, en analyse frontale, on ne réalise pas d'injection, il n'est donc pas possible d'accéder à la concentration de sonde ou au  $k_v$  à partir d'un volume d'injection.

En supposant que le mélange gaz vecteur-sonde se comporte comme un gaz parfait, à température constante, on a la relation suivante entre les pressions et concentrations de gaz en entrée et sortie de colonne,  $P_e$ ,  $P_s$ ,  $c_e$  et  $c_s$  :

$$c_s = \frac{P_s \cdot c_e}{P_e} \quad (6.7)$$

La perte de charge de la colonne  $\Delta P$  est définie selon la relation (la pression de sortie de la colonne est considérée voisine de la pression atmosphérique) :

$$\Delta P = P_e - P_s \simeq P_e - P_{atm} \quad (6.8)$$

On peut donc écrire que :

$$P_e = P_{atm} + \Delta P \quad (6.9)$$

La concentration de sonde en entrée de colonne  $P_e$  est reliée à la pression dans le saturateur  $P_{sat}$  et à la température de la colonne  $T_c$  (à condition que la perte de charge entre le saturateur et l'entrée de la colonne soit négligeable) :

$$c_e = \frac{P_{sat}}{R \cdot T_c} \quad (6.10)$$

En combinant l'équation 6.7 avec les équations 6.8, 6.9 et 6.10, l'expression de la concentration de gaz en sortie de colonne devient :

$$c_s = \frac{P_{sat}}{R \cdot T_c} \cdot \frac{P_{atm}}{P_{atm} + \Delta P} \quad (6.11)$$

avec  $R = 62,358 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  si les pressions sont exprimées en mm de Hg.

En utilisant l'équation A.7 donnée en annexe A, les relations 6.6 explicitant la quantité adsorbée ou la quantité désorbée en fonction de  $S_{ads}$  et de  $S_{des}$  peuvent alors s'écrire :

$$N_{ads} = \frac{1}{m \cdot h} \cdot S_{ads} \cdot D_c \cdot \frac{P_{atm}}{P_{atm} + \Delta P} \cdot \frac{P_{sat}}{R \cdot T_c} \quad (6.12)$$

$$N_{des} = \frac{1}{m \cdot h} \cdot S_{des} \cdot D_c \cdot \frac{P_{atm}}{P_{atm} + \Delta P} \cdot \frac{P_{sat}}{R \cdot T_c}$$

$D_c$  représente le débit de gaz vecteur à la sortie de la colonne, mesuré à  $T_c$  et à  $P_s$  égale à  $P_{atm}$  :

$$D_c = D_m \cdot \frac{P_{atm} - P_{H_2O}(T_a)}{P_{atm}} \cdot \frac{T_c}{T_a} \cdot j \quad (6.13)$$

avec  $D_m$  le débit mesuré à l'aide d'un débitmètre à bulles de savon, à la température ambiante  $T_a$ . Le débit a été ainsi corrigé en tenant compte de la température de la colonne et de la pression de vapeur saturante de la solution savonneuse du débitmètre, voisine de la pression de vapeur de l'eau,  $P_{H_2O}$  à  $T_a$  ;  $j$  est le facteur de correction de James-Martin.

Après remplacement de  $D_c$  par son expression en fonction du débit mesuré à l'aide du débitmètre à bulles dans l'équation 6.12, la relation permettant le calcul de la quantité  $N_{ads}$  pour un point de l'isotherme, pour une température donnée de l'adsorbable, devient :

$$N_{ads} = \frac{S_{ads}}{m \cdot h} \cdot D_m \cdot j \cdot \frac{P_{atm} - P_{H_2O}(T_a)}{P_{atm} + \Delta P} \cdot \frac{P_{sat}}{R \cdot T_a} \quad (6.14)$$

La quantité adsorbée  $N_{ads}$  sera exprimée en mmoles/g si les pressions sont en mm Hg,  $S_{ads}$  en  $cm^2$ ,  $D_m$  en  $cm^3/min$ ,  $h$  en cm et  $m$  en g. Le même calcul peut être effectué pour déterminer la quantité désorbée.

La valeur de la pression relative  $\frac{P}{P_0}$  correspondant à la quantité  $N_{ads}$  sera :

$$\frac{P}{P_0} = \frac{P_{sat}}{P_0} \cdot \frac{P_{atm}}{P_{atm} + \Delta P} \cdot \frac{1}{j} \quad (6.15)$$

avec  $P_0$  la pression de vapeur saturante de l'adsorbable à la température de la colonne.

Ainsi l'isotherme d'adsorption  $N_{ads} = f(\frac{P}{P_0})$  (ou de désorption) peut être tracée à partir des chromatogrammes obtenus pour les différentes pressions relatives.

A partir des isothermes de CGI-CF (par élution ou analyse frontale), plusieurs données peuvent être obtenues (surface spécifique ou constante BET) comme décrit en annexe B.

## 6.3 Fonctions de distribution

### 6.3.1 Notion d'hétérogénéité de surface

Les raisons pour lesquelles la structure et la composition chimique de la surface d'un solide réel peuvent varier notablement d'un point à un autre de celle-ci sont multiples. Ainsi l'hétérogénéité de surface est due à différentes causes.

La fonctionnalité de la surface peut être variable à des échelles plus ou moins importantes. On peut citer, en exemple, la présence de groupements silanol isolés, vicinaux et géminés à la surface d'une silice dont la proportion est notamment liée à son mode d'obtention et aux traitements subis, traitements thermiques par exemple.

Les alumines sont des solides cristallins, elles présentent de part leur structure plusieurs faces cristallines. A la variété locale de fonctionnalité de surface se superposera une variabilité structurale liée à l'appartenance des sites d'adsorption à l'une ou l'autre face cristalline et qui correspond à une échelle de distance nettement plus

importante que la précédente. La densité en groupement aluminols d'une alumine va varier en fonction de la face cristalline considérée.

Une autre origine de l'hétérogénéité de surface est la présence de défauts de structure. Ces défauts peuvent être des marches cristallines, des dislocations, des plans cristallins manquants, des micro-fractures, des pores ou être liés à la présence d'impuretés.

Toutes ces structures anormales modifieront localement de façon importante la capacité d'interaction du solide avec les molécules sondes.

Il apparaît ainsi que la notion d'énergie globale de surface d'un solide telle qu'elle est habituellement utilisée et déterminée par mouillabilité n'a qu'un caractère statistique qui caractérise un comportement macroscopique global du solide étudié et que, contrairement au cas des liquides purs, cette notion perd toute signification à l'échelle microscopique.

On conçoit que la forme de l'isotherme va être influencée par l'hétérogénéité de la surface qui joue un rôle majeur aux faibles taux de recouvrement. Intuitivement, les molécules adsorbées sur les sites les plus énergétiques resteront statistiquement plus longtemps adsorbées à la surface du solide que celles adsorbées sur les sites les moins énergétiques. Ainsi, l'analyse de la forme de l'isotherme d'adsorption (ou de sa dérivée) va donner accès à la fonction de distribution des énergies d'adsorption qui peut prendre l'aspect représenté sur la figure 6.6.

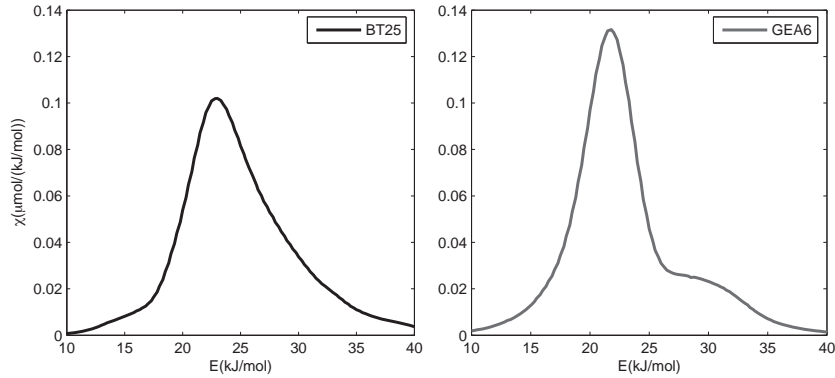


FIG. 6.6: Fonction de distribution d'octane à la surface d'une alumine  $\gamma$  (BT25) et d'une alumine  $\alpha$  (GEA6)

Pour cette analyse, un modèle physique est requis. Généralement, il est admis que l'isotherme globale peut être considérée comme une somme d'isothermes locales d'adsorption sur des sites iso-énergétiques [50, 51]. Ainsi, l'hétérogénéité de la surface peut être décrite par une fonction de distribution donnant l'abondance relative de chaque type de domaine ayant la même énergie caractéristique.

### 6.3.2 Notion d'isotherme complexe

Considérons une surface hétérogène constituée de domaines homogènes de taille finie, chacun étant caractérisé par une énergie caractéristique d'adsorption (dont nous verrons la définition plus loin) et formant un patchwork à la surface du solide comme l'illustre la figure 6.7 :

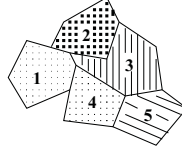


FIG. 6.7: Représentation schématique d'une surface hétérogène "patchwork"

Si la taille des domaines est grande devant la taille des molécules adsorbées, et qu'il n'y a pas d'effet notable de frontière, il est raisonnable de considérer que l'isotherme globale est égale à la somme des contributions de chaque isotherme locale correspondant à chacun des domaines homogènes du point de vue de l'adsorption.

Mais comme c'est l'étendue relative de chacun de ces domaines ou mieux le nombre de sites d'adsorption par domaine, qui nous intéresse, nous considérons une isotherme locale élémentaire correspondant à l'adsorption sur un seul site que nous pondérons par un coefficient qui correspond au nombre de sites d'adsorption pour tous les domaines de même énergie et qui n'est autre qu'un coefficient de distribution en énergie des sites d'adsorption. Ce qui s'exprime par l'équation mathématique :

$$N(P, T) = N_0 \cdot \sum_{i=1}^n \theta_r^i(P, T) \cdot \chi(i) \quad (6.16)$$

où  $N(P, T)$  est l'isotherme d'adsorption mesurée,  $N_0$  est le nombre total de sites d'adsorption de la surface hétérogène étudiée,  $\theta_r^i(P, T)$  le taux de recouvrement relatif des sites du  $i^{eme}$  domaine, à une pression  $P$  et une température  $T$ ,  $\chi(i)$  le nombre de sites du  $i^{eme}$  domaine,  $n$  est le nombre nécessaire de domaines homogènes pour décrire l'ensemble de la surface hétérogène, sachant qu'un même domaine homogène peut correspondre à un ensemble de domaines plus petits de mêmes caractéristiques du point de vue de l'adsorption.

### 6.3.3 Notion d'isotherme locale

La fonction  $\theta_r^i(P, T)$  est appelée isotherme locale. En général, un modèle de l'adsorption localisée en monocouche est habituellement adoptée, c'est-à-dire que l'isotherme locale est du type Langmuir et a pour équation :

$$\theta_r^i(P, T) = \frac{B \cdot P}{1 + B \cdot P} \quad (6.17)$$

où  $B$  est la constante de Langmuir.



Une isotherme d'adsorption de Langmuir en fonction de la pression  $P$  et de son logarithme est représentée sur la figure 6.8 :

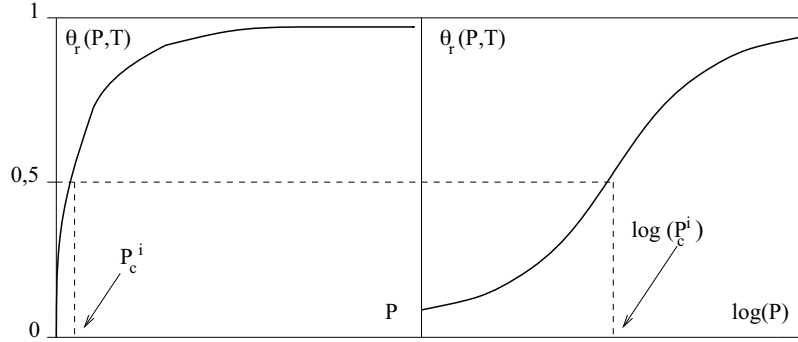


FIG. 6.8: Evolution du taux de recouvrement pour une isotherme locale de Langmuir en fonction de la pression  $P$  et de son logarithme

L'isotherme en fonction du logarithme de la pression présente un point d'inflexion à une pression relative  $P_c$  que nous appellerons pression caractéristique de l'isotherme et qui correspond à une probabilité de recouvrement du site égale à  $1/2$ .

### 6.3.4 Notion d'échelle d'énergie

Considérons dans un premier temps que les interactions moléculaires entre molécules adsorbées sur des sites immédiatement voisins à la surface, soient négligeables. La théorie de l'adsorption montre alors que dans le cas d'une isotherme de Langmuir, lorsque l'on a un équilibre entre phase vapeur et phase adsorbée, c'est à dire lorsque la cinétique d'adsorption est égale à la cinétique de désorption, la pression à l'équilibre  $P$  est liée à la chaleur d'adsorption  $\varepsilon_c$  et au taux de recouvrement  $\theta_r$  par la relation :

$$P = (2\pi mkT)^{1/2} \frac{k_{-1}}{\sigma} \exp\left(\frac{-\varepsilon_c}{RT}\right) \frac{\theta_r}{1 - \theta_r} \quad (6.18)$$

où  $m$  est la masse d'une molécule adsorbable,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $k_{-1}$  la constante cinétique de désorption,  $\sigma$  le coefficient de condensation qui peut être défini comme la fraction du nombre de molécules frappant la surface et possédant l'énergie d'activation nécessaire pour être adsorbées et  $R$  la constante des gaz parfaits.

A la pression caractéristique  $P_c$  définie ci-dessus,  $\theta_r$  est égal à  $1/2$  et donc,  $\theta_r/(1 - \theta_r)$  est égal à 1, l'expression de la pression  $P_c$  peut alors s'écrire :

$$P_c = (2\pi mkT)^{1/2} \frac{k_{-1}}{\sigma} \exp\left(\frac{-\varepsilon_c}{RT}\right) \quad (6.19)$$

Autrement dit, à la pression caractéristique du  $i^{eme}$  domaine homogène, l'énergie d'activation caractéristique est égale à :

$$\varepsilon_c^i = -R.T. \ln\left(\frac{P_c^i}{K_i}\right) \quad (6.20)$$

où  $K_i$  est une constante qui inclut tous les autres paramètres contenus dans l'équation 6.19, mais qui pourra intégrer aussi des facteurs de correction tenant compte des interactions intermoléculaires dans la phase adsorbée.

Ayant défini l'énergie caractéristique d'un site d'adsorption, il paraît plus judicieux de réécrire l'équation 6.16 sous une forme où les coefficients de distribution et les isothermes locales apparaissent comme des fonctions de l'énergie caractéristique des domaines correspondants, l'isotherme globale peut alors être écrite sous la forme de la série ci-après pour un nombre fini de domaines et donc une distribution discrète des énergies caractéristiques :

$$N(P_m, T_m) = N_0 \cdot \sum_{i=1}^n \theta_r(\varepsilon_c^i, P_m, T_m) \cdot \chi(\varepsilon_c^i) \quad (6.21)$$

Si nous envisageons une distribution des énergies caractéristiques des sites d'adsorption, l'équation 6.21 peut être réécrite sous la forme de l'intégrale définie par :

$$N(P_m, T_m) = N_0 \int_{\varepsilon_c^{min}}^{\varepsilon_c^{max}} \theta_r(\varepsilon_c, P_m, T_m) \cdot \chi(\varepsilon_c) \cdot d\varepsilon_c \quad (6.22)$$

La forme de l'équation est adaptée à une résolution numérique menant à la détermination de la fonction de distribution  $\chi(\varepsilon_c^i)$ . Les méthodes de résolution proposées dans la littérature sont la décomposition, la déconvolution, la méthode matricielle (décrites en annexes C) et l'approximation de la condensation. La forme approchée la plus simple de l'isotherme est l'approximation de la condensation.

### 6.3.5 L'approximation de la condensation

Selon cette approximation, la probabilité d'occupation d'un site d'adsorption est nulle lorsque la pression de mesure est inférieure à sa pression caractéristique, égale à 1/2 quand ces deux grandeurs sont égales, et de 1 quand la pression de mesure est supérieure à sa pression caractéristique.

Autrement dit, dans l'approximation de la condensation, on modélise la fonction  $\theta_r(\varepsilon_c, P, T)$  par une fonction en escalier  $\theta_{CA}(\varepsilon_c, P, T)$  qui remplit les conditions suivantes.

$$\begin{aligned} \theta_{CA}(\varepsilon_c, P, T) &= 0 \text{ si } P_m < P_c \\ \theta_{CA}(\varepsilon_c, P, T) &= 1/2 \text{ si } P_m = P_c \\ \theta_{CA}(\varepsilon_c, P, T) &= 1 \text{ si } P_m > P_c \end{aligned}$$

Dans cette hypothèse, à une distribution discrète correspond une isotherme à marches, chaque marche correspondant à un type de sites, la hauteur étant proportionnelle à leur nombre.

La relation entre les deux fonctions  $\theta$  et  $\theta_{CA}$  est représentée sur la figure 6.9

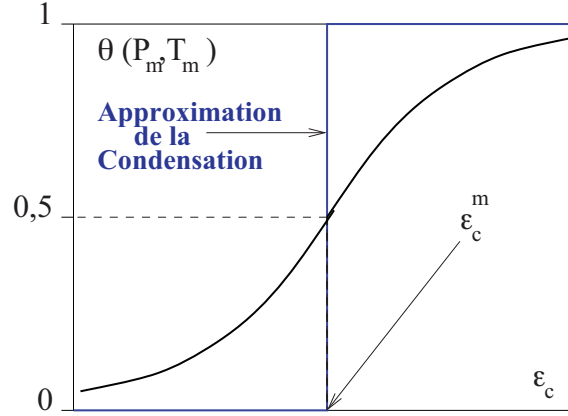


FIG. 6.9: Représentation des fonctions  $\theta_r(\varepsilon_c, P, T)$  et  $\theta_{CA}(\varepsilon_c, P, T)$  dans l'espace des énergies caractéristiques pour  $T \gg 0$  K

En remplaçant  $\theta(\varepsilon_c, P, T)$  par  $\theta_{CA}(\varepsilon_c, P, T)$  dans l'équation C.1, l'intégrale se transforme en la relation suivante :

$$N(P_m, T_m) = N_0 \int_{\varepsilon_c^m}^{\varepsilon_c^{max}} \chi_{CA}(\varepsilon_c) \cdot d\varepsilon_c \quad (6.23)$$

La contribution des sites dont la pression caractéristique est supérieure à la pression de mesure, c'est à dire aux énergies les plus basses,  $\theta_{CA}(\varepsilon_c, P, T)$  s'annule, tandis que pour tous les autres sites d'adsorption,  $\theta_{CA}(\varepsilon_c, P, T)$  est égal à 1. Cette équation s'intègre simplement et on obtient :

$$N(P_m, T_m) = N_0(X_{CA}(\varepsilon_c^{max}) - X_{CA}(\varepsilon_c^m)) \quad (6.24)$$

Où  $X_{CA}(\varepsilon_c)$  est la primitive de  $\chi_{CA}(\varepsilon_c)$  qui est la Fonction de Distribution dans l'Approximation de la Condensation que nous nommerons FDCA.

L'intégrale 6.23 est une fonction, de part sa borne inférieure, de l'énergie  $\varepsilon_c^m$  qui est elle-même fonction de  $P_m$  et de  $T_m$  (cf équation 6.20). Nous pouvons donc écrire :

$$d\varepsilon_c^m = -R.T. \frac{dP_m}{P_m} \quad (6.25)$$

Il est donc licite de différencier l'équation 6.24 par rapport à  $\varepsilon_c^m$ , d'où :

$$\frac{dN(P_m, T_m)}{d\varepsilon_c^m} = -N_0 \cdot \chi_{CA}(\varepsilon_c^m) \quad (6.26)$$

En combinant les équations 6.25 et 6.26; on obtient l'équation finale reliant directement la FDCA à la dérivée de l'isotherme par rapport à la pression :

$$\chi_{CA}(\varepsilon_c^m) = \frac{1}{N_0 \cdot R \cdot T} P_m \frac{dN(P_m, T_m)}{dP_m} \quad (6.27)$$

Il est donc très facile d'accéder à la FDCA, d'autant que la dérivée de l'isotherme est directement accessible à partir du chromatogramme (cf. équation 6.3).

Il convient toutefois, avant d'appliquer cette équation, de corriger l'isotherme de l'adsorption multicouche. En effet, dans ce qui précède, nous admettons que l'isotherme globale peut être considérée comme la somme d'isothermes locales de type Langmuir, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'adsorption multicouche.

Or, en chromatographie inverse à concentration finie, on opère toujours à des températures inférieures à la température critique de la sonde ce qui se traduit aux pressions partielles élevées par une adsorption en couches multiples. Il nous faut donc envisager une méthode permettant de corriger l'isotherme expérimentale de cette adsorption multicouche de telle manière que l'isotherme corrigée puisse être décrite par une équation de type Langmuir.

### 6.3.6 Correction de l'énergie d'interaction latérale

Dans tout ce qui précède, le choix de l'isotherme locale était celle de Langmuir. Mais, il est apparu rapidement qu'une FDCA théorique calculée à partir de cette équation ne pouvait pas être superposée aux FDCA expérimentales obtenues par CGI-CF comme l'illustre la figure 6.10 dans le cas d'un noir de carbone avec la sonde isopropanol [52].

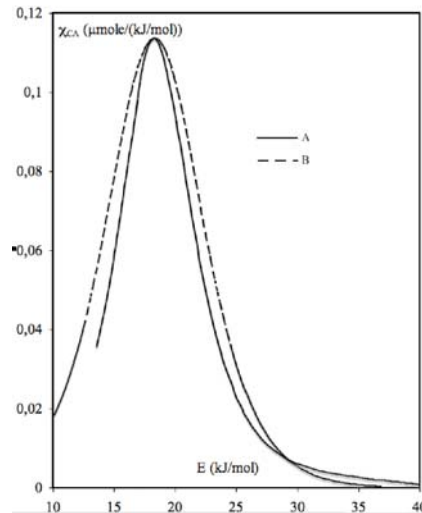


FIG. 6.10: Comparaison de la FDCA théorique (B) calculée à partir de l'équation de Langmuir et de la FDCA expérimentale (A) obtenue pour la sonde isopropanol, pour un noir de carbone, à 40°C

Il est visible que la largeur à mi-hauteur de la courbe théorique est significativement plus importante que celle de la FDCA expérimentale calculée à partir du

chromatogramme de CGI-CF.

La surface d'un noir de carbone ne saurait être parfaitement homogène, ceci fait que la FDCA expérimentale présente une traînée dans le domaine des hautes énergies. Si, maintenant on considère une sonde plus interactive telle que le pyridine, la FDCA expérimentale est nettement plus asymétrique et présente même un maximum secondaire. La branche descendante de la FDCA théorique se situe sous celle de la FDCA expérimentale comme le montre la figure 6.11 [52]. Par contre, la branche ascendante de la FDCA théorique ne peut être superposée à celle de la FDCA expérimentale.

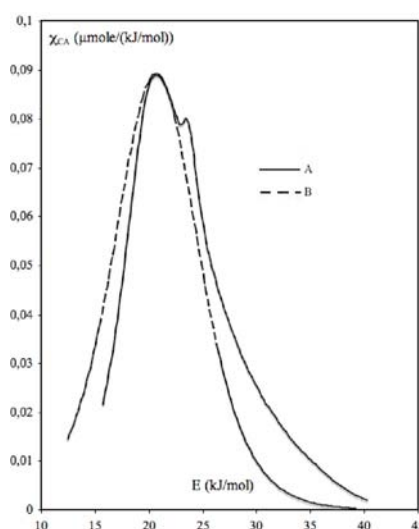


FIG. 6.11: Comparaison de la FDCA théorique (B) calculée à partir de l'équation de Langmuir et de la FDCA expérimentale (A) obtenue pour la sonde pyridine, pour un noir de carbone, à 40°C

On déduit de ces observations que la fonction de transfert déduite de l'équation de Langmuir n'est pas satisfaisante pour la résolution de l'équation intégrale décrivant l'adsorption à la surface d'un solide hétérogène.

De plus, les excédents de surface à droite et à gauche, par rapport à la fonction expérimentale, vont mener à des parties négatives dans les fonctions de distribution (FDRJ) calculées par application de la méthode de Rudzinski-Jagiello qui n'ont, à l'évidence, aucun sens physique.

Comment expliquer cette anomalie ? Il convient de rappeler que l'équation de Langmuir correspond à l'adsorption localisée avec des interactions latérales nulles. Elle présente l'avantage d'être numériquement simple d'emploi et d'éviter toute hypothèse sur le mode de distribution des sites d'adsorption. En effet, le mode de distribution aléatoire ou en domaines homogènes (patchwork) n'a pas d'influence sur l'inversion de l'équation intégrale.

Lors de l'adsorption de l'argon sur une muscovite, Michot et al [53], ont mis en évidence que les interactions latérales entre molécules adsorbées ne pouvaient être négligées et qu'il se pose alors le problème du mode de distribution réel de sites d'adsorption.

Cette question avait déjà été abordée par Jagiello et al. Ils considéraient que les interactions latérales n'avaient aucune influence dans le cas d'une distribution aléatoire et

que l'équation reliant l'énergie caractéristique d'un site  $\varepsilon_c$  à la pression caractéristique  $P_c$ , pour un domaine d'indice (i) est :

$$\varepsilon_c^i = -RT \ln \frac{P_c^i}{K} \quad (6.28)$$

Au contraire, si l'on considère un modèle de distribution des sites de type patchwork, un terme dépendant à la fois du taux de recouvrement du domaine et de l'énergie latérale d'interaction doit être introduit dans l'équation précédente reliant l'énergie caractéristique d'un site  $\varepsilon_c$ , à la pression atmosphérique  $P_c$ , nous obtenons alors :

$$\varepsilon_c^i = -RT \ln \frac{P_c^i}{K} - \frac{E_L}{2} \quad (6.29)$$

avec  $E_L$  l'interaction latérale globale qu'une molécule échange avec ses voisines pour  $\theta_r = 0$ , c'est à dire à la monocouche. Ceci revient à adopter comme fonction de transfert du produit de convolution une équation de Fremkin, Fowler, Gugenheim (FFG) à la place de l'équation de Langmuir. Cette équation, outre qu'elle prend en compte les interactions latérales entre molécules adsorbées, admet aussi que la molécule puisse être mobile dans la phase adsorbée.

La figure 6.12 permet de comprendre intuitivement pourquoi les interactions latérales jouent un rôle important dans le cas d'un mode de distribution patchwork et négligeable s'il s'agit d'une distribution aléatoire.

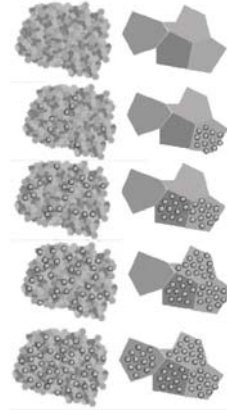


FIG. 6.12: Représentation schématisée de l'évolution du recouvrement d'une surface solide par un nombre croissant de molécules adsorbées, à gauche dans le cas d'une distribution aléatoire, à droite pour une distribution patchwork

Cette représentation très schématique, valable au voisinage du zéro absolu ou de l'hypothèse de l'approximation de la condensation, montre clairement que, dans le cas d'une distribution patchwork, un domaine d'énergie donné est totalement recouvert dès que sa pression caractéristique est atteinte et que donc, l'interaction latérale intervient notablement quelque soit la pression de mesure. Au contraire, nous voyons qu'une distribution aléatoire minimise considérablement le rôle des interactions latérales, car la probabilité qu'ont deux molécules adsorbées distribuées aléatoirement à la surface est négligeable, sauf à l'approche de la monocouche.

Il est facile de démontrer qu'il existe une relation simple entre les échelles d'énergies et les fonctions de distribution FDCA, selon que l'on considère le mode aléatoire ( $\varepsilon_A$  et  $\chi_{CA}^A$ ) ou le mode patchwork ( $\varepsilon_P$  et  $\chi_{CA}^P$ ). Elles sont reliées par les équations suivantes :

$$\varepsilon_P = \varepsilon_A - E_L(\theta_A - 1/2) \quad (6.30)$$

$$\chi_{CA}^P = \frac{\chi_{CA}^A}{(1 - E_L \cdot \chi_{CA}^A)} \quad (6.31)$$

Sur la figure 6.13, nous avons représenté l'évolution d'une FDCA ( $\chi_{CA}^P$ ) calculée pour un mode de distribution patchwork des sites d'adsorption en fonction de l'énergie latérale d'interaction.

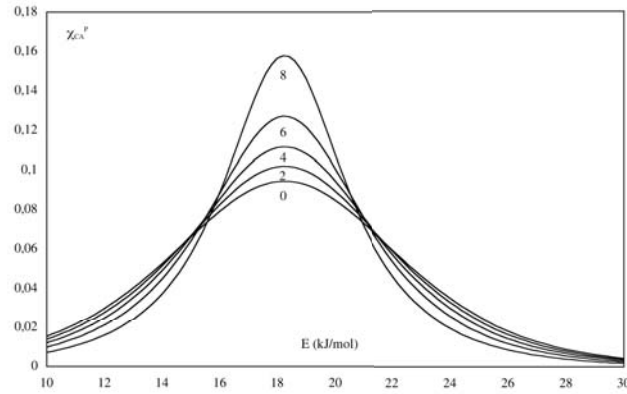


FIG. 6.13: Evolution d'une FDCA ( $\chi_{CA}^P$ ) calculée pour un mode de distribution patchwork des sites d'adsorption en fonction de l'énergie latérale d'interaction globale  $E_L$  variant de 0 à 8 kJ.mol<sup>-1</sup>

Nous voyons que la largeur à mi-hauteur d'une FDCA diminue lorsque l'énergie latérale d'interaction augmente. Ainsi, nous pouvons maintenant attribuer le fait que la largeur à mi-hauteur de la FDCA expérimentale, déterminée par CGI-CF pour la sonde isopropanol, sur le noir de carbone examiné [52], soit plus petite que celle de la FDCA ( $\chi_{CA}^A$ ), calculée en considérant l'équation de Langmuir comme fonction de transfert, à l'influence des interactions latérales sous la forme de la FDCA expérimentale.

Ceci démontre aussi que les sites d'adsorption à la surface du noir de carbone, pour l'isopropanol, sont distribués selon un mode de distribution patchwork.

Le lissage de la FDCA expérimentale, du moins la branche descendante vers les basses énergies, ne peut être obtenue qu'avec une FDCA ( $\chi_{CA}^P$ ). Un programme par itération successive basé sur une méthode du simplex à deux variables : l'énergie latérale  $E_L$  et la position  $\varepsilon_{max}$  du maximum de la  $\chi_{CA}^P$ .

Un exemple d'un tel lissage de la FDCA de l'isopropanol sur le même noir de carbone est représenté sur la figure 6.14 [52].

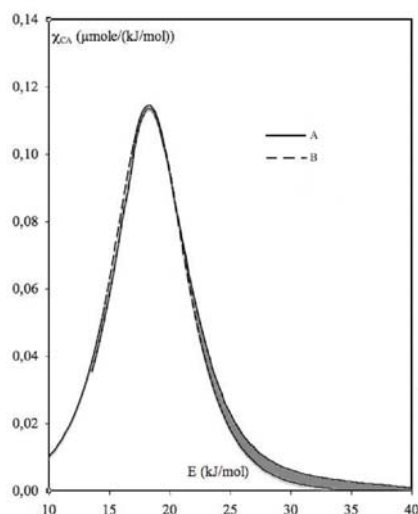


FIG. 6.14: Lissage de la FDCA expérimentale (A) de l'isopropanol sur le noir de carbone par une FDCA "patchwork" (B) pour une énergie latérale égale à  $4,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et un maximum à  $18,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$

On constate que pour ces valeurs, la FDCA théorique lisse presque parfaitement la FDCA expérimentale, sauf dans le domaine des énergies élevées où cette dernière présente une traînée liée à la présence de sites très interactifs. La zone grisée représente l'excédent de la FDCA expérimentale par rapport à la FDCA de lissage. Son aire très peu importante démontre que pour la sonde isopropanol, la surface de noir de carbone est perçue comme étant quasi homogène.

Il en va de même si nous changeons de sonde. La figure 6.15 représente le lissage de la branche descendante vers les basses énergies de la FDCA expérimentale de la sonde pyridine sur le noir de carbone [52].

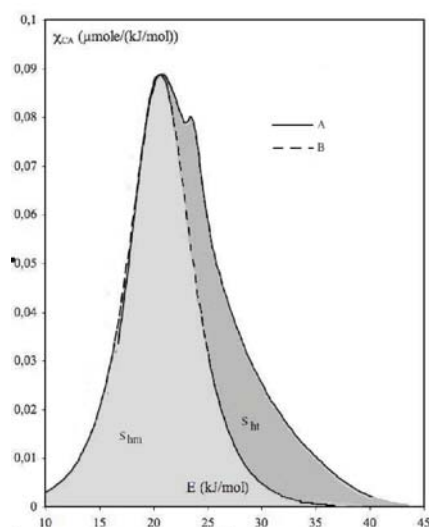


FIG. 6.15: Lissage de la FDCA expérimentale (A) de la pyridine sur le noir de carbone par une FDCA "patchwork" (B) pour une énergie latérale égale à  $5,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et un maximum égal à  $20,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$



Dans le cas de la pyridine, l'aire grisée est bien plus importante que pour l'isopropanol, ce qui démontre que cette sonde voit cette surface comme étant significativement hétérogène. Il est possible de définir un indice d'hétérogénéité  $I_{hetero}$  égal à :

$$I_{hetero} = \frac{S_{hm}}{S_{ht}} \quad (6.32)$$

avec  $S_{hm}$  la composante homogène de la FDCA expérimentale égale à l'aire de la FDCA de lissage (aire gris clair) et  $S_{ht}$  la composante hétérogène correspondant à l'excédent d'aire de la FDCA expérimentale par rapport à la FDCA de lissage (aire gris foncé).

L'approximation de la condensation pour la fonction  $\theta_r(\varepsilon_c, P, T)$  en fonction de  $\varepsilon_c$  n'est acceptable qu'au voisinage de zéro. Elle ne l'est plus au voisinage de 350K, température courante pour les expériences de chromatographie inverse. Il nous faut trouver une autre approximation de l'isotherme locale. C'est le but de la méthode de Rudzinski-Jagiello décrite en annexe D.

De nombreux solides minéraux ont été étudiés en CGI-CF et notamment pour l'étude des fonctions de distribution, comme les silices [54], les noirs de carbone [52], les argiles [55, 56]...[57]

Après avoir abordé le principe de la CGI-CF, nous allons maintenant nous intéresser à la partie expérimentale de ce travail.



# Quatrième partie

## Partie expérimentale



# Chapitre 7

## Les caractéristiques principales des alumines étudiées

### 7.1 Granulométrie des échantillons

La taille des particules d'alumines est déterminée par granulométrie laser (Malvern Mastersizer 2000) en voie sèche sous une pression de 0,5 bar et 3,5 bars. D'autres mesures de granulométrie ont été réalisées en voie liquide chez Baïkowski Chimie, la dispersion se fait par ultrasons avec une faible énergie (Horiba LA 920). Les valeurs sont présentées dans le tableau 7.1. Les valeurs de granulométrie obtenues en voie sèche à faible pression et en voie liquide sont du même ordre de grandeur excepté pour les alumines qui ont subi un traitement de broyage (CRA6 et CRA6D500). Dans le cas de ces deux alumines broyées, la taille des particules mesurée en voie sèche à 0,5 bar est celle d'aggrégats résultant des forces électrostatiques qui apparaissent sous l'effet du broyage. La mesure en voie humide permet la dispersion de ces aggrégats.

### 7.2 Masse volumique $\rho$

La masse volumique vraie est déterminée avec un pycnomètre à hélium Micromeritics Accupyc 1330. Le volume réel d'un échantillon de masse connue est mesuré en se basant sur le principe de déplacement d'un gaz. Dans un premier temps, une succession de purges est réalisée afin de nettoyer l'échantillon et de supprimer l'air et l'humidité. Cette technique utilise la loi des gaz parfaits, la variation de volume d'hélium à température et pression données est mesurée dans une chambre calibrée. Le gaz utilisé est l'hélium car la taille de cette molécule est faible et le volume accessible sera donc important. Les masses volumiques des différentes poudres d'alumines étudiées sont rassemblées dans le tableau 7.1.

## 7.3 Surface spécifique s

Les solides divisés sont caractérisés par l'étendue de leur surface disponible au contact du fluide environnant, elle est définie par la surface totale par unité de masse. Pour la déterminer, on mesure la quantité de vapeur ou de gaz adsorbée sur la surface sous forme de monocouche. La monocouche adsorbée est déterminée en appliquant la théorie BET qui est décrite plus loin. Les gaz utilisés sont inertes (argon ou azote), on travaille à proximité de leur température d'ébullition (77K) pour améliorer l'adsorption. Les surfaces spécifiques des alumines étudiées sont mesurées à l'argon avec l'appareil Micromeritics Asap 2010 à 77K. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 7.1. Les surfaces spécifiques des alumines  $\gamma$  sont très supérieures à celles des alumines  $\alpha$ .

cristallographie alumine	nature poudre	$d_{50}$ ( $\mu m$ ) voie sèche	$d_{50}$ ( $\mu m$ ) voie humide	$\rho$ ( $g.cm^{-3}$ )	s ( $m^2.g^{-1}$ )
alumines $\gamma$	BT25	10	33	3,6	92
	SN12	30	-	3,6	65
	SN6	33	-	3,9	63
	S30CR	28	0,2	3,8	24
	S15CRX	-	4	3,5	12
alumines $\alpha$	GEA6	37	19	4,2	4
	GEA6lavée	23	19	4,0	4
	GE6	27	19	4,1	5
	CRA6	124	0,6	4,0	5
	GEA1	34	35	4,0	2
	GEA10	34	16	4,1	6
	CRA6D500	103	0,56	4,1	5
	GE6D225	15	19	4,1	5
	GE3D2	25	24	4,1	4

TAB. 7.1: Granulométrie, masse volumique et surface spécifique des alumines

## 7.4 La Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X fournit des renseignements sur la cristallographie des échantillons. Plus les raies sont intenses, fines et symétriques, plus l'échantillon est bien cristallisé. Différentes comparaisons ont été réalisées entre les produits étudiés.

### Comparaison des alumines $\gamma$

Une comparaison a porté sur le dopage des alumines  $\gamma$ , l'alumine  $\gamma$  non dopée (BT25) et les alumines  $\gamma$  dopées en magnésie à faible quantité (SN12 et SN6) pour aller jusqu'à l'alumine à structure spinelle pleine (S30CR). La figure 7.1 donne les spectres RX de ces alumines dans des plans différents pour qu'ils soient plus lisibles. Au fur

et à mesure du dopage, les pics sont plus fins et plus intenses et ceux du spectre de la spinelle S30CR sont également décalés vers la gauche, cela signifie que  $d$  la distance interréticulaire augmente et par conséquent que les plans cristallins se sont écartés en passant de l'alumine  $\gamma$  non dopée à l'alumine structure spinelle pleine. Le tableau 7.2 présente les valeurs du paramètre de maille calculé pour différentes raies du spectre. Les résultats confirment les observations faites sur les spectres. Le remplissage des sites tétraédriques et octaédriques de la structure cubique face centrée de l'alumine  $\gamma$  non dopée pour former une spinelle pleine a provoqué l'écartement de la maille.

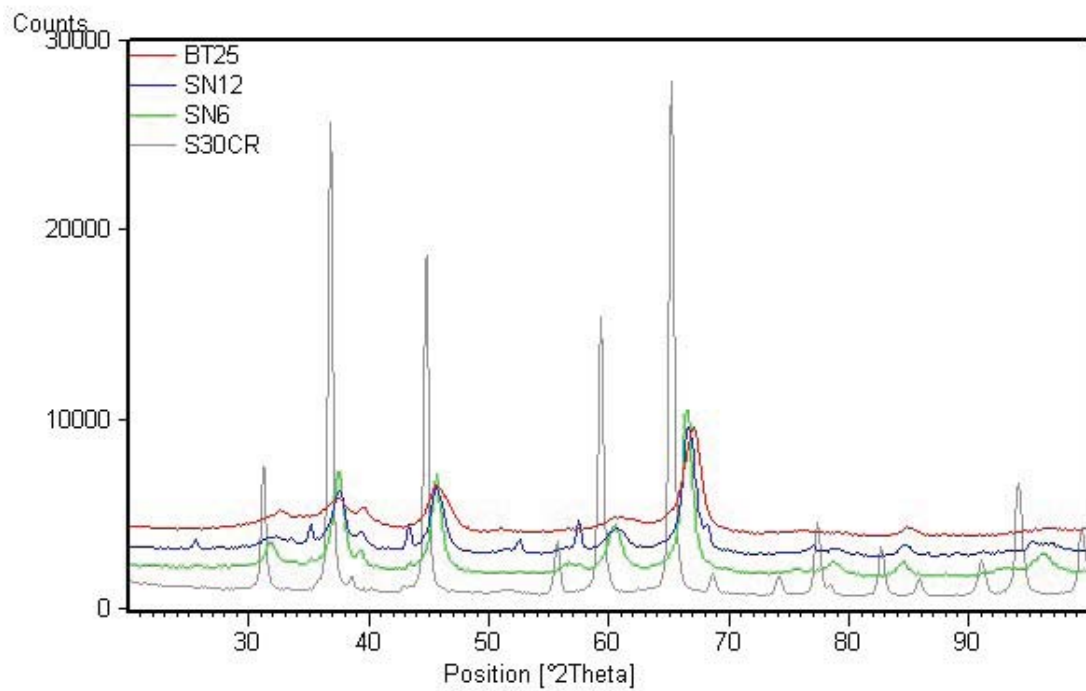


FIG. 7.1: Spectres de diffraction RX des alumines  $\gamma$  BT25, SN12, SN6 et S30CR

raie	a(BT25)	a(SN12)	a(SN6)	a(S30CR)
222	7,88	7,92	7,95	8,08
400	7,90	7,93	7,95	8,08
440	7,91	7,93	7,95	8,08

TAB. 7.2: Paramètre de maille  $a$  des alumines BT25, SN12, SN6 et S30CR

### Comparaison des alumines $\alpha$

La deuxième comparaison concerne les alumines  $\alpha$ . La figure 7.2 présente les spectres des différentes alumines  $\alpha$  de manière décalée car ces derniers sont confondus. On n'observe donc pas de différence au niveau cristallin entre les alumines  $\alpha$  non dopées et les alumines  $\alpha$  dopées en magnésie, ni entre une alumine  $\alpha$  avec des impuretés en surface (GEA6) et une alumine  $\alpha$  nettoyée de ses impuretés (GEA6 lavée). La

technique des rayons X ne permet pas de détecter la présence d'impuretés en surface des alumines, ni la présence de magnésie MgO car le spectre de référence de MgO ne se superpose pas avec ceux des alumines  $\alpha$  dopées.

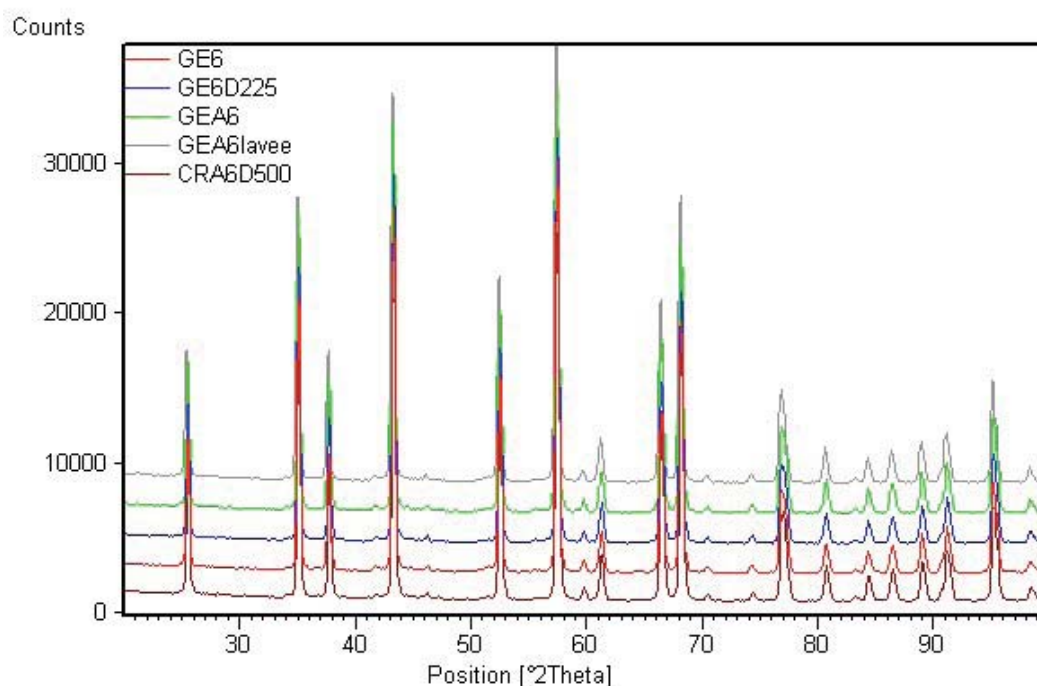


FIG. 7.2: Spectres de diffraction RX de différentes alumines  $\alpha$  dopées ou non en magnésie et lavées ou non en surface

## 7.5 La Microscopie Electronique à Balayage

Les alumines ont fait l'objet d'une étude par microscopie électronique à balayage en vue d'observer la morphologie de ces produits.

Cette technique nécessite une préparation de l'échantillon. Pour cela, un adhésif double face est appliqué sur un disque métallique. La poudre analysée est saupoudrée sur l'adhésif. La poudre qui n'est pas retenue par l'adhésif est éliminée en tapotant le disque métallique. L'échantillon est observé sur l'appareil ESEM XL 30 après métallisation à l'or.

Ces clichés font ressortir la différence de morphologie et de tailles des particules entre les alumines  $\gamma$  (figure 7.3) et les alumines  $\alpha$  (figure 7.4).

La photographie de l'alumine BT25 montre des grains bien ronds alors que sur celle de l'alumine GEA6 ressortent plusieurs grains reliés entre eux par des joints de grains. Cette deuxième photographie est caractéristique d'un produit calciné.



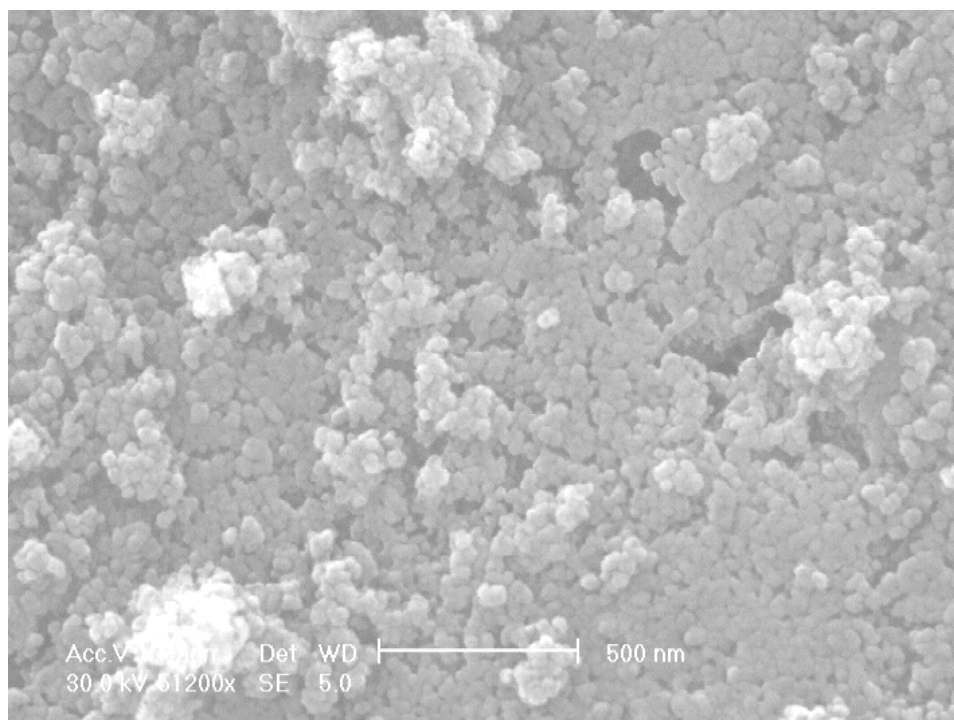


FIG. 7.3: Photographie MEB de l'alumine  $\gamma$  BT25

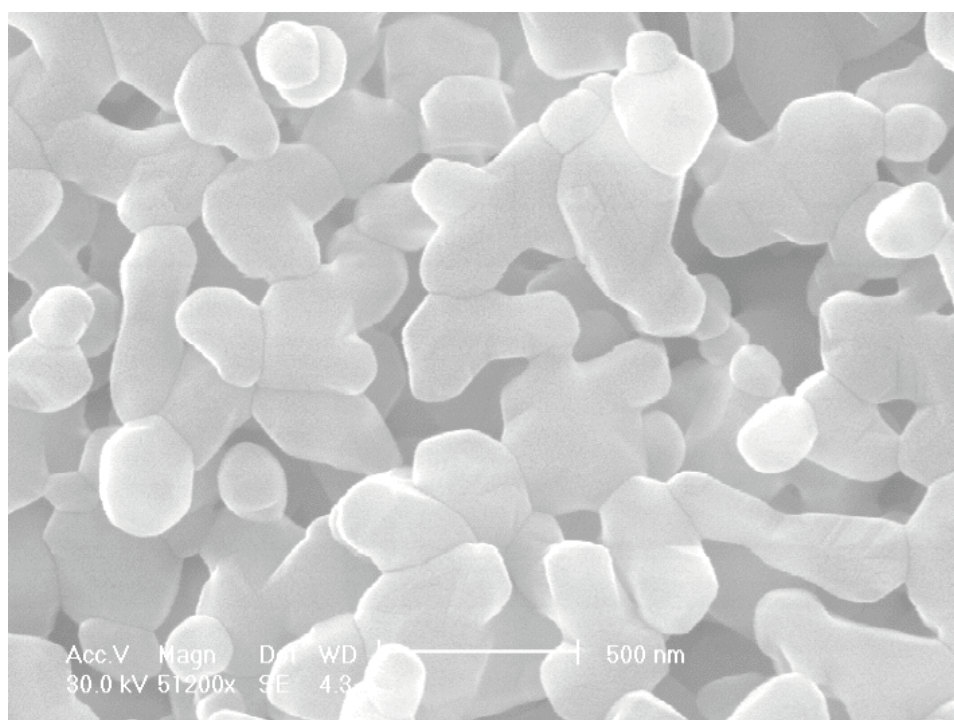


FIG. 7.4: photographie MEB de l'alumine  $\alpha$  GEA6

## 7.6 Analyse chimique de surface

Des analyses chimiques ont été réalisées sur chacune des poudres d'alumines  $\gamma$  et  $\alpha$  étudiées, les résultats sont regroupés dans le tableau 7.3. Les valeurs sont données

en ppm.

cristallographie alumine	nature poudre	teneur élément (en ppm)					
		Na	K	Fe	Si	Ca	Mg
	S30CR	21	48	1	6	3	0
	S15CRX	8	13	< 1	10	3	0
alumines $\gamma$	GEA6	14	21	3	12	1	0
	GEA6lavée	3	3	3	14	1	0
alumines $\alpha$	GE6	12	26	3,5	17	2	0
	CRA6	11	33	2	17	2	0
	GEA1	11	24	3,5	25	1,5	0
	GEA10	12	31	4,4	16	1,2	0
	CRA6D500	10	33	4,6	10	1,2	500
	GE6D225	12	21	3,5	15	1,1	137
	GE3D2	12	21	2	18	2	531

TAB. 7.3: Analyse chimique des alumines  $\gamma$  et  $\alpha$  (en ppm)

Les teneurs en soufre des alumines  $\gamma$  ont été mesurées, elles sont présentées dans le tableau 7.4.

alumine	teneur en soufre
BT25	0,17%
SN12	0,1%
SN6	0,1%
S30CR	0,03%
S15CRX	19ppm

TAB. 7.4: Teneurs en soufre des alumines  $\gamma$

# Chapitre 8

## Les techniques d'analyse

### 8.1 La CGI-DI

#### 8.1.1 Mise en forme de la poudre d'alumine $\gamma$

Pour commencer l'étude en CGI-DI des alumines fournies par la société Baikowski, différentes expériences ont été réalisées sur des alumines  $\gamma$  et  $\alpha$  pour déterminer les meilleurs longueur et diamètre de colonnes nécessaires pour obtenir des chromatogrammes bien résolus. La limitation est la faible taille des particules (5 à 10  $\mu\text{m}$ ) des alumines  $\gamma$  et la quantité élevée de poudre nécessaire pour obtenir des pics bien séparés entraînant de grandes pertes de charges. Les alumines  $\alpha$  peuvent être analysées telles qu'elles sont dans leur état naturel alors que les alumines  $\gamma$  nécessitent une augmentation de la taille de leurs particules. Pour augmenter leur taille, les particules d'alumine  $\gamma$  ont été compactées avec une presse uniaxiale (Instron Press 5567). La poudre d'alumine est placée dans une matrice cylindrique qui possède un diamètre interne de 30 mm et une hauteur de 53 mm. Aucune méthode de remplissage spéciale n'est adoptée. Le piston supérieur est abaissé et comprime l'alumine jusqu'à ce que la force de compression prédéterminée soit atteinte. Les comprimés ont été réalisés à différentes forces de compression allant de 5 à 12 MPa. Pour compléter ce travail avec des comprimés réalisés avec des forces de compaction bien plus élevées, la société Baikowski nous a fourni des compacts réalisés à 15, 35 et 98 MPa. Les pastilles réalisées à la presse sont ensuite broyées doucement dans un mortier et tamisées dans une gamme de granulométrie allant de 200 à 400  $\mu\text{m}$ . Suite à cette mise en forme de la poudre, une étude sur une des alumines  $\gamma$ , l'alumine BT25, sur l'influence de la compaction sur les propriétés de surface de cette alumine a été menée. Des mesures ont été réalisées en DI sur l'alumine BT25 non compactée, dite de référence, et sur l'alumine compactée aux différentes pressions. Les résultats sont présentés dans le chapitre résultats de CGI-DI.

#### 8.1.2 Conditions expérimentales en CGI-DI

Les analyses ont été réalisées sur un chromatographe HP 6890 Series (Hewlett Packard) équipé de deux détecteurs à ionisation de flamme (FID). Le gaz

vecteur utilisé est l'hélium à un débit avoisinant  $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  selon les colonnes. Les températures de l'injecteur et du détecteur sont fixées à  $250^\circ\text{C}$ . Les colonnes sont conditionnées pendant une nuit à  $200^\circ\text{C}$  sous courant d'hélium et analysées à  $170^\circ\text{C}$  à la fois pour les analyses étudiant l'influence de la compaction et pour les analyses préliminaires, et à  $60^\circ\text{C}$  pour les analyses suivantes. Les sondes utilisées sont des alcanes linéaires (hexane, heptane, octane), des alcanes ramifiés (2,3,4-triméthylpentane et 2,5-diméthylhexane) et des alcanes cycliques (cyclohexane et cyclooctane) provenant tous de chez Aldrich. Les sondes polaires sont le dichlorométhane (dichloro) et le dioxanne provenant de la société Fisher.

### 8.1.3 Préparation des colonnes

Les colonnes chromatographiques sont des tubes en acier inoxydable de diamètres  $1/4''$  ou  $1/8''$  et de longueurs 4, 10 ou 40 cm selon la poudre. La longueur de la colonne permet d'adapter une masse de poudre répondant à un compromis entre une séparation des pics chromatographiques et une perte de charge inférieure à 1 bar de manière à éviter les fuites au niveau des raccords. Une extrémité de la colonne est bouchée avec de la laine de verre et la colonne vide est pesée. L'alumine est introduite par vibration dans la colonne afin d'assurer un remplissage régulier. La colonne remplie est pesée pour connaître la quantité de poudre introduite et la seconde extrémité de la colonne est bouchée avec de la laine de verre. La colonne est ensuite placée dans le chromatographe de manière à ce qu'elle soit parcourue par le gaz vecteur dans le même sens que celui du remplissage. Le tableau 8.1 regroupe les caractéristiques des colonnes et températures d'analyse selon l'étude et la nature de l'alumine.

Etude	Alumine	Colonne	Température
influence compaction	$\gamma$ BT25 compactée	$1/4''$ 40cm	$170^\circ\text{C}$
	$\gamma$ BT25 référence	$1/4''$ 4cm	$170^\circ\text{C}$
analyses préliminaires	alumine $\gamma$	$1/4''$ 40cm	$170^\circ\text{C}$
	alumine $\alpha$	$1/4''$ 40cm	$170^\circ\text{C}$
analyses suivantes	alumine $\gamma$	$1/8''$ 10cm	$60^\circ\text{C}$
	alumine $\alpha$	$1/4''$ 40cm	$60^\circ\text{C}$

TAB. 8.1: Caractéristiques des colonnes et températures d'analyse en fonction de l'étude

## 8.2 La CGI-CF

Il faut noter que pour les analyses en CF, les aluminés  $\gamma$  ont été préalablement compactés à 7MPa, alors que les aluminés  $\alpha$  ont été analysés sans mise en forme au préalable.

### 8.2.1 Méthode par élution

Les analyses avec cette méthode ont également été effectuées sur le chromatogramme HP 6890 Series avec le gaz vecteur hélium dont le débit avoisine les 30 mL.min<sup>-1</sup> selon les colonnes. Les températures de l'injecteur et du détecteur sont fixées à 250°C. Les caractéristiques des colonnes sont déterminées en fonction de la cristallographie de l'alumine : 10 cm et 1/8" pour les alumines  $\gamma$ , 10 cm et 1/4" pour les alumines  $\alpha$ . Les colonnes sont conditionnées une nuit à 200°C et les analyses réalisées à 35°C. Le choix de cette température a été établi de manière à ce que la contribution de la vapeur de sonde au débit du gaz vecteur soit inférieure ou égale à 5% du débit initial, condition introduite par Conder pour permettre une simplification des équations. Les chromatogrammes obtenus, suite à l'injection des différentes sondes, sont retraités avec un logiciel créé par Mr Balard (Laboratoire de Chimie Physique ENSISA, Mulhouse). Chaque analyse est répétée trois fois pour l'étude de la reproductibilité de l'injection.

### 8.2.2 Méthode par analyse frontale

L'appareil utilisé pour travailler sur cette méthode est un chromatogramme HP 5890 Series II (Hewlett Packard) équipé d'un catharomètre. L'hélium est utilisé comme gaz vecteur avec un débit d'environ 60 mL.min<sup>-1</sup> selon les analyses. La température du détecteur est fixée à 200°C. Les colonnes utilisées sont des colonnes en acier inoxydable de diamètre 1/4" dont la longueur varie selon la poudre. Les longueurs de colonne sont respectivement de 10 cm et 20 cm pour les alumines  $\gamma$  et  $\alpha$ . La longueur de la colonne est adaptée à la surface spécifique de la poudre de manière à avoir environ 10 m<sup>2</sup> de surface dans la colonne. Les colonnes sont préparées puis conditionnées durant une nuit à 200°C. Ensuite les analyses sont réalisées à 40°C. En vue d'étudier l'adsorption de l'eau, le chromatographe est couplé à un générateur d'humidité qui permet d'envoyer de l'hélium pur ou chargé en vapeur de molécules d'eau, ainsi aucune injection n'est réalisée lors de ces analyses. La figure 8.1 présente le générateur d'humidité basé sur le principe du générateur à mélange, plus précis pour atteindre de faibles taux d'humidité relative. Le générateur comprend deux débitmètres massiques, un bulleur, une chambre de circulation, un manomètre, une sonde capacitive et une électronique associée à la sonde et aux débitmètres massiques. Les figures 8.2 et 8.3 présentent le montage chromatographe-générateur d'humidité. Le couplage du générateur et du chromatographe permet d'envoyer alternativement un gaz vecteur sec ou humide vers la colonne grâce au basculement de la vanne à 4 voies. L'équilibre thermodynamique de saturation à l'intérieur du bulleur du générateur est maintenu quelle que soit la configuration du montage, pour cela une fuite est assurée après le générateur. Pour s'affranchir des variations de la ligne de base lors de la commutation de la vanne 4 voies, des vannes micrométriques ont été installées pour simuler les pertes de charge du générateur et de la colonne selon la configuration du système (gaz sec ou gaz humide)[58].

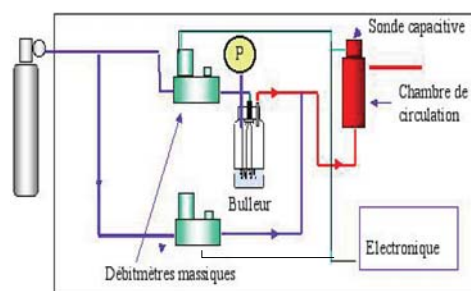


FIG. 8.1: Le générateur d'humidité

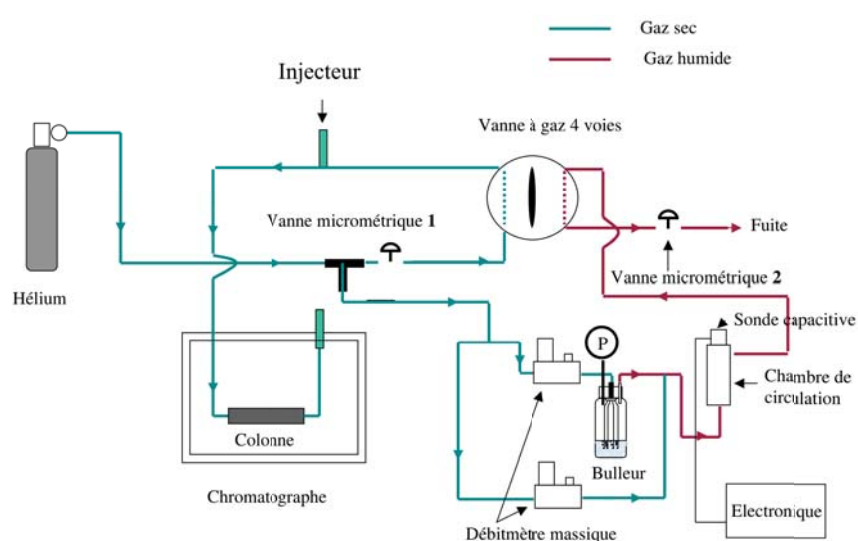


FIG. 8.2: Montage du générateur d'humidité couplé au chromatographe en configuration gaz sec

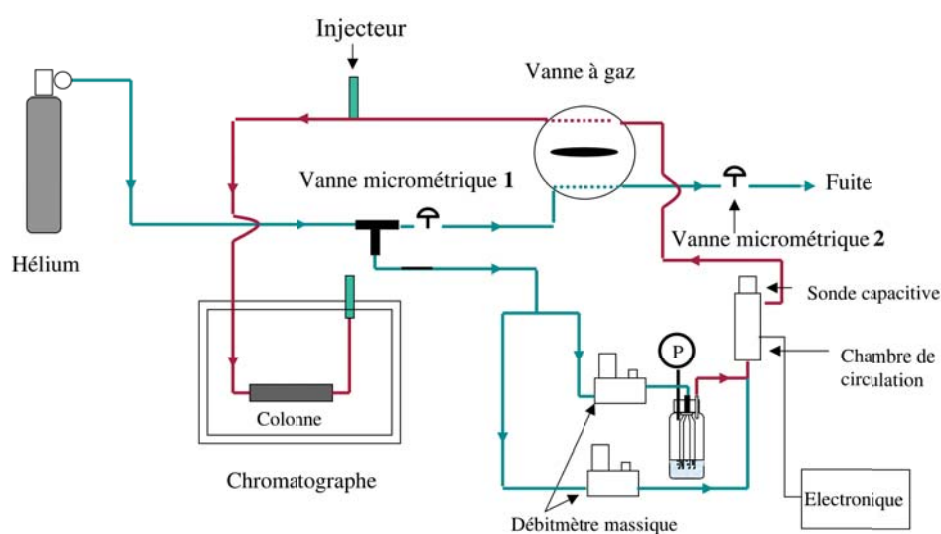


FIG. 8.3: Montage du générateur d'humidité couplé au chromatographe en configuration gaz humide



### 8.2.3 Choix des molécules sondes

Le choix des sondes repose sur une sonde apolaire et une sonde polaire pour les calculs de l'énergie de surface et la détermination des composantes dispersive et spécifique de cette énergie.

La sonde apolaire choisie est l'octane car elle peut être analysée aussi bien en CGI-CF qu'en Sorption Dynamique de Vapeur (DVS) permettant ainsi la comparaison des deux techniques.

L'isopropanol est une sonde polaire couramment utilisée en CGI-CF et en DVS, cependant son utilisation avec les alumines n'a pas été possible car des phénomènes d'absorption se mêlent à l'adsorption. Les alumines ont des interactions fortes avec les alcools, elles sont très réactives avec ces liquides. La nécessité d'utiliser une sonde volatile pour les analyses en CGI-CF nous a amenés à utiliser le toluène qui présente un  $\gamma_L^p$  voisin de celui de l'isopropanol.

Des mesures ayant été réalisées en CGI avec la méthode par analyse frontale avec des vapeurs d'eau, on a donc également utilisé l'eau en DVS comme sonde polaire et calculé les énergies de surface des produits à l'eau.

Le tableau 8.2 regroupe les tensions de surface des liquides apolaires et polaires utilisés pour les mesures d'énergies de surface.

Liquide	Composante dispersive $\gamma_L^d$	Composante polaire $\gamma_L^p$	Tension de surface totale $\gamma_{LV}$
octane	21,8	0	21,8
toluène	26,1	2,3	28,4
eau	21,8	51	72,8

TAB. 8.2: Tension de surface de différents liquides ( $mJ/m^2$ ) à 25°C

Il faut noter que les analyses en CGI-CF avec la méthode par élution permettent également l'étude de l'hétérogénéité de la surface des alumines. L'exploitation des isothermes à l'octane et au toluène mène au tracé des fonctions de distribution pour ces deux sondes pour les différentes alumines. Le toluène est une sonde qui a un caractère basique mais faiblement marqué, les alumines ayant une surface acide, il était intéressant d'étudier leur surface avec une autre sonde ayant un caractère basique fort, d'où l'utilisation d'une seconde sonde polaire, le dioxanne, pour l'étude de l'hétérogénéité de surface.

## 8.3 La CGI en présence d'humidité

Les analyses présentées dans cette partie sont réalisées en présence d'humidité. Pour cela le gaz vecteur hélium est chargé en humidité, sa pression relative peut varier de 0 à environ 0,3, pression relative correspondant à peu près à la formation d'une monocouche de molécules d'eau à la surface des alumines étudiées. Les valeurs exactes de  $P/P_0$  utilisées pour cette étude sont 0, 0,11 et 0,28 pour l'alumine  $\gamma$  BT25 et 0, 0,11 et 0,26 pour l'alumine  $\alpha$  CRA6. Le gaz vecteur est chargé en humidité

grâce à un générateur d'humidité qui est couplé au chromatographe (cf figure 8.1). Une fois l'équilibre d'adsorption-désorption des molécules d'eau atteint dans la colonne, les molécules sondes sont injectées en DI et CF par élution.

Les conditions expérimentales et sondes utilisées de CGI-DI et CGI-CF avec humidité sont les mêmes que celles adoptées respectivement en CGI-DI (cf paragraphe 8.1.2) et CGI-CF (cf paragraphe 8.2.1). Seules les caractéristiques des colonnes et les températures d'analyse diffèrent. Pour les deux alumines  $\gamma$  et  $\alpha$ , les colonnes sont de même longueur 10 cm et même diamètre 1/4". Les températures d'analyse sont de 40°C et 35°C respectivement pour la DI et la CF par élution.

## 8.4 La DVS

L'appareil que nous avons utilisé est un appareil de Sorption Dynamique de Vapeur commercialisé par la société Surface Measurement System. La figure 8.4 présente le montage de cet appareil.

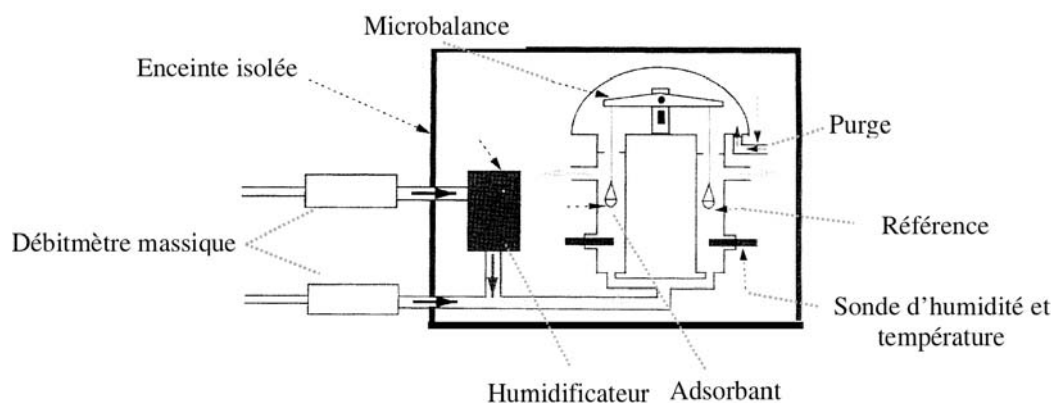


FIG. 8.4: Principe de la DVS

Il se compose d'une microbalance pouvant atteindre des variations de masse de l'ordre de 5  $\mu\text{g}$ . Cette dernière est placée dans une enceinte à température contrôlée et constante. Les analyses ont été réalisées à 35°C, un test a été effectué à 40°C et les résultats ne présentent pas de différence. L'échantillon, placé dans une nacelle est soumis à un courant gazeux d'azote pur pendant une heure à la température d'analyse avant chaque expérience. Ensuite il est soumis à un courant d'azote chargé en humidité ou en vapeur organique, dont on fait varier le pourcentage. Nous avons fait varier  $\frac{P}{P_0}$  par palier de 3 % jusqu'à atteindre 21 %. Ces critères ont été choisis après avoir réalisé des essais préliminaires et déterminé  $\frac{P}{P_0}$  nécessaire pour atteindre la monocouche en vue des calculs d'énergie de surface. Pour chaque valeur de  $\frac{P}{P_0}$ , la prise en masse de l'échantillon est enregistrée après stabilisation de celle-ci. Notons que des analyses DVS ont été réalisées sur des poudres conditionnées au préalable à 200°C sous courant d'hélium sans qu'elles aient montré de différences avec les poudres non conditionnées.



## 8.5 Exploitation des isothermes de CGI-CF et DVS

La CGI-CF et la DVS donnent toutes deux accès au tracé d'isothermes de sorption. L'exploitation des isothermes des différentes sondes selon l'équation de Gibbs (équation 4.24) conduit au calcul de la pression d'étalement  $\pi_e$ . Ce dernier repose sur la détermination de l'aire sous la courbe,  $\frac{N}{P}$  en fonction de  $P$ , par la méthode des trapèzes. La figure 8.5 illustre ce calcul sur l'alumine  $\gamma$  BT25 avec la sonde octane, réalisé à partir d'un programme de calcul écrit sous Matlab.

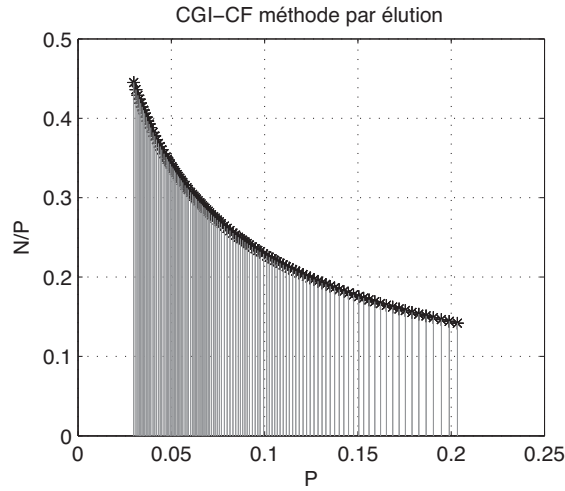


FIG. 8.5: Tracé de  $\frac{N}{P}$  en fonction de  $P$  pour le calcul de  $\pi_e$  en CGI-CF pour l'alumine BT25 avec l'octane

La figure 8.6 présente le même tracé avec les analyses réalisées en DVS sur la même alumine et avec la même sonde, l'octane. A partir de la pression d'étalement et des caractéristiques des sondes, le travail d'adhésion (équation 4.25) et l'énergie de surface de chaque solide (équation 4.29) peuvent être calculés.

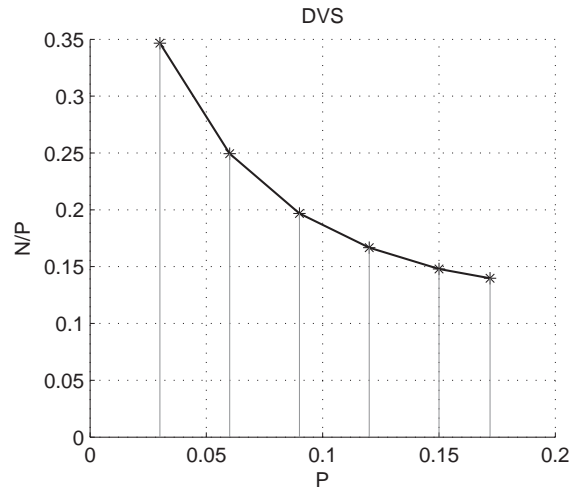


FIG. 8.6: Tracé de  $\frac{N}{P}$  en fonction de  $P$  pour le calcul de  $\pi_e$  en DVS pour l'alumine BT25 avec l'octane

Les deux figures montrent que le calcul de l'aire sous la courbe,  $\frac{N}{P}$  en fonction de  $P$ , est plus précis avec les résultats de CGI-CF qu'avec ceux de DVS car la courbe de CF présente plus de points comme nous l'avons déjà vu sur les isothermes. Ceci est dû au principe même de chacune des deux techniques de caractérisation. La CGI-CF est une méthode d'analyse dynamique ; avec une seule injection, nous avons accès à l'isotherme de désorption pour laquelle chaque point correspond à un équilibre thermodynamique le long du front descendant du chromatogramme. Le nombre de points de l'isotherme dépend directement de la fréquence d'acquisition du chromatogramme qui sera limitée par la taille des fichiers informatiques à traiter. Par exemple, pour un chromatogramme dont le temps d'acquisition est de deux heures, on peut obtenir 14400 points avec une fréquence de deux points par seconde. Quant à la DVS, il s'agit d'une méthode statique pour laquelle chaque point de l'isotherme correspond à une mesure de prise en masse une fois l'équilibre atteint. Pour le tracé d'une isotherme d'adsorption entre  $\frac{P}{P_0} = 0$  et la monocouche, la précision de l'appareil sur la mesure de pression relative étant de 0,3, elle limite le nombre de points acquis. Il n'en reste pas moins une imprécision en CGI-CF, celle sur le volume injecté c'est-à-dire sur la seringue d'injection.

## 8.6 La montée capillaire

Pour mettre en oeuvre la technique de montée capillaire décrite dans le paragraphe 4.1.3.3, l'appareil utilisé est un tensiomètre Kruss K12, composé d'une microbalance électronique sur laquelle une cellule en acier inoxydable, contenant la poudre à analyser, est fixée. Un réservoir de liquide est maintenu dans une double enveloppe thermostatée à température constante grâce à un bain thermostaté (Haak K20/DC5) à 20°C. Un filtre est placé dans le fond de la cellule pour éviter que la poudre ne passe au travers des orifices. Une quantité de poudre est placée à l'intérieur de la cellule puis elle est tassée par centrifugation afin d'avoir un tassement reproductible de l'échantillon et d'éviter les effets de voûte pendant l'analyse. L'acquisition est faite avec le logiciel Kruss Laboratory Desktop 3.0.

L'hexane est utilisé comme liquide totalement mouillant des alumines, en vue de déterminer la constante d'appareillage  $C_w$ . Ensuite pour déterminer l'énergie de surface des alumines, trois liquides sont nécessaires. Nous avons utilisé le dodécane, le toluène et l'eau dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau 8.3.

Liquide	$\gamma_L$	$\gamma_L^{LW}$	$\gamma_L^{AB}$	$\gamma_L^+$	$\gamma_L^-$
dodécane	25,66	25,66	0	0	0
toluène	28,4	2,3	26,1	0	2,3
eau	72,8	21,8	51	25,5	25,5

TAB. 8.3: Caractéristiques des liquides utilisés en montée capillaire ( $mJ/m^2$ ) à température ambiante

Après avoir présenté les caractéristiques des alumines examinées, et les conditions expérimentales adoptées pour les différentes méthodes d'analyses utilisées, abordons

maintenant les résultats de l'étude des propriétés de surface des alumines Bałkowski par CGI et autres méthodes de caractérisation.



## Cinquième partie

### Energie de surface des alumines étudiées par mouillabilité et adsorption gazeuse



# Chapitre 9

## Caractérisation des alumines par CGI-DI

### 9.1 Mise en forme et influence de la compaction

Les résultats présentés dans ce paragraphe illustrent l'étude menée sur l'influence de la compaction sur les paramètres de CGI-DI suite à la mise en forme appliquée à l'alumine  $\gamma$  BT25 nécessaire pour son étude.

Le tableau 9.1 donne les valeurs de la composante dispersive de l'énergie de surface  $\gamma_S^d$  (exprimée en  $mJ/m^2$ ) pour l'alumine compactée à différentes pressions. Cette composante qui représente la mesure des forces de London, est obtenue par l'injection des alcanes linéaires. Pour les pressions de 5, 7, 10 et 12 MPa, deux différentes colonnes ont été préparées et examinées en vue d'étudier la reproductibilité des analyses. A ces pressions, les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau 9.1.

pression (MPa)	0	5	7	10	12	15	35	98
$\gamma_S^d$ ( $mJ/m^2$ )	68	63 $\pm$ 1	69 $\pm$ 1	68 $\pm$ 1	72 $\pm$ 2	62	65	77 $\pm$ 2

TAB. 9.1: Composante dispersive de l'énergie de surface ( $\gamma_S^d$ ) de l'alumine  $\gamma$  BT25 compactée à différentes pressions

Les valeurs de  $\gamma_S^d$  varient peu avec la pression excepté à 98 MPa.

Les valeurs d' $I_{sp}$  sont regroupées dans le tableau 9.2.

pression (MPa)	0	5	7	10	12	15	35	98
$I_{sp}$ dichlorométhane ( $kJ/mol$ )	14	10	11	12	12	10	11	10

TAB. 9.2: Composante spécifique de l'énergie de surface ( $I_{sp}$ ) de l'alumine  $\gamma$  BT25 compactée à différentes pression

Elles représentent la mesure de la composante spécifique de l'énergie de surface et sont obtenues par injection d'une sonde polaire acide, le dichlorométhane. Les sondes basiques sont très fortement retenues à 170°C par l'alumine  $\gamma$  contenue dans la colonne reflétant le fort caractère acide de la surface de cette poudre. Des essais ont été réalisés à une température supérieure à 170°C montrant qu'il est nécessaire d'atteindre 280°C pour obtenir des pics chromatographiques exploitables en CGI-DI. Cependant, une telle température ne peut être utilisée du fait du risque de dégradation de la sonde organique.

Une légère diminution de l' $I_{sp}$  est observée entre la poudre non compactée avec une valeur de 14 kJ.mol<sup>-1</sup> et les poudres compactées avec des valeurs comprises entre 10 et 12 kJ.mol<sup>-1</sup>.

La rugosité de la surface des poudres compactées aux différentes pressions a été examinée par la comparaison entre le paramètre expérimental  $\chi_{exp}$  et le paramètre théorique  $\chi_T$  selon le modèle de Brendlé (équation 5.22). La figure 9.1 présente les résultats de  $\chi_{exp}$  en fonction de  $\chi_T$  pour deux séries d'analyses utilisant deux colonnes différentes remplies avec la même poudre. Les valeurs de  $\chi_{exp}$  données résultent de la moyenne des résultats expérimentaux. Chaque point de la figure correspond aux poudres compactées aux différentes pressions et ce pour chaque sonde.

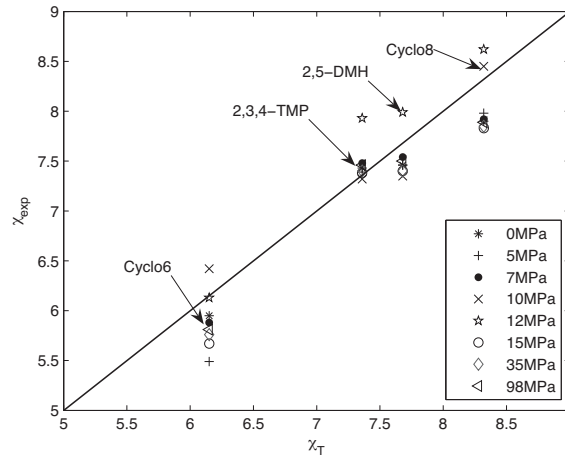


FIG. 9.1: Graphe de  $\chi_{exp}$  en fonction de  $\chi_T$  pour l'alumine  $\gamma$  BT25 avec les sondes cyclohexane (Cyclo6), 2,3,4-triméthylpentane (2,3,4-TMP), 2,5-diméthylhexane (2,5-DMH) et cyclooctane (Cyclo8) pour les différentes pressions de compaction

Pour chaque sonde, de nombreux points se superposent montrant l'absence d'influence de la compaction sur le  $\chi_{exp}$ . Les valeurs de  $\chi_{exp}$  et  $\chi_T$  sont identiques quelque soit la pression dans le cas de la sonde 2,3,4-triméthylpentane, témoignant que la surface de l'alumine est plane à l'échelle de cette molécule, la compaction ne modifie pas cette propriété. Les trois autres sondes sont plus à même de détecter de la rugosité de surface, preuve en sont les écarts entre  $\chi_{exp}$  et  $\chi_T$ . Il n'y a pas de corrélation claire entre pression de compactage et  $\chi_{exp}$ .

L'injection de sondes alcanes ramifiés et cycliques a également permis de calculer



l'indice de morphologie  $I_m(\chi_T)$  selon Balard et al. (équation 5.23). Les valeurs obtenues pour les sondes cyclohexane (Cyclo6), 2,3,4-triméthylpentane (2,3,4-TMP), 2,5-diméthylhexane (2,5-DMH) et cyclooctane (Cyclo8) pour l'alumine BT25, aux différentes forces de compaction, sont regroupées dans le tableau 9.3.

Pression (MPa)	Indices de morphologie $I_m(\chi_T)$			
	Cyclo6	2,3,4-TMP	2,5-DMH	Cyclo8
0	0,85	1,10	0,83	0,70
5	0,58	1,03	0,84	0,76
7	0,79	1,11	0,89	0,71
10	0,74	1,11	0,89	0,84
12	0,70	1,05	0,80	0,69
15	0,68	1,01	0,80	0,68
35	0,72	1,04	0,79	0,68
98	0,65	1,13	0,79	0,58

TAB. 9.3: Indices de morphologie pour le cyclohexane, le 2,3,4-triméthylpentane, le 2,5-diméthylhexane et le cyclooctane pour l'alumine  $\gamma$  BT25 compactée aux différentes pressions

L'indice de morphologie selon Balard et al. est voisin de 1 avec la sonde 2,3,4-triméthylpentane témoignant encore de l'absence de rugosité de surface à l'échelle de cette sonde. Les trois autres sondes sont plus à même de détecter de la rugosité, preuves en sont les valeurs d' $I_m(\chi_T)$  inférieures à 1. Mais on ne peut pas établir, une fois encore, de relation directe entre les variations ératiques des valeurs d' $I_m(\chi_T)$  en fonction des pressions de compaction.

La mise en forme de l'alumine  $\gamma$  BT25 n'entraînant aucune modification de ses propriétés de surface à l'échelle des sondes utilisées, il a été choisi, pour la suite du travail, d'analyser toutes les poudres d'alumines  $\gamma$  préalablement comprimées. La pression retenue est de 7 MPa pour des raisons de facilité d'expulsion des comprimés.

## 9.2 Manipulations préliminaires

Le tableau 9.4 présente les valeurs de composantes dispersive ( $\gamma_s^d$ ) et spécifique ( $I_{sp}$ ) de l'énergie de surface pour les alumines  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  CRA6, GEA6 et GE6 à 170°C pour des diamètres et longueurs de colonnes respectivement de 1/4" et 40 cm. Le paramètre d'interaction spécifique  $I_{sp}$  est calculé pour une sonde acide (dichlorométhane) et une sonde basique (dioxanne) au sens de Lewis.

Ces premiers résultats montrent que l'alumine  $\gamma$  présente une composante dispersive de l'énergie de surface plus élevée que les alumines  $\alpha$ . La comparaison des interactions spécifiques des deux types d'alumines avec une sonde acide ou basique apparaît impossible. En effet, les temps de rétention ( $t_r$ ) des pics chromatographiques, à 170°C, de la sonde acide dichlorométhane sur les alumines  $\alpha$  sont très

cristallographie poudre	alumine $\gamma$	alumine $\alpha$		
produit	BT25	CRA6	GEA6	GE6
$\gamma_S^d$ ( $mJ/m^2$ )	69	48	52	44
$I_{sp}$ dichlorométhane ( $kJ/mol$ )	11	$t_r$ très court		
$I_{sp}$ dioxanne ( $kJ/mol$ )	$t_r$ très long	24	20	17

TAB. 9.4: Composantes dispersive ( $\gamma_S^d$ ) et spécifique ( $I_{sp}$ ) de l'énergie de surface des alumines  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  CRA6, GEA6 et GE6

courts, la sonde n'est pas retenue par la surface de ces poudres. A l'inverse, le temps de rétention de la sonde basique dioxanne obtenu sur l'alumine  $\gamma$  BT25 est très long, dans ce cas là, la sonde est très fortement retenue par la surface. Malgré l'impossibilité de calculer l' $I_{sp}$  au dichlorométhane sur les alumines  $\alpha$  et l' $I_{sp}$  au dioxanne sur l'alumine  $\gamma$  dans les conditions d'analyses utilisées (170°C), les temps de rétention de ces deux sondes varient énormément d'une alumine  $\gamma$  à une  $\alpha$  reflétant les grandes différences de caractère acido-basique entre les surfaces de ces solides.

Ces mesures préliminaires sur quelques poudres rendent compte de la nécessité d'adapter un protocole expérimental à chaque poudre et sonde en termes de longueur de colonne et de température d'analyse. Différentes manipulations ont été réalisées en vue de déterminer ces conditions.

Pour les analyses suivantes, l'injection des alcanes linéaires, des sondes cycliques et ramifiées et des sondes acides a été effectuée à 60°C sur les deux types d'alumines. L'analyse des sondes basiques a été abandonnée du fait de la nécessité d'utiliser une température d'analyse très élevée (280°C), à la limite du domaine de stabilité des molécules organiques. Sauf cas particulier, elles se décomposent vers 300°C.

## 9.3 Influence de la nature et des traitements subis par les alumines sur les paramètres de CGI-DI

### 9.3.1 Influence de la nature des alumines

#### Impact de la cristallographie

Le tableau 9.5 présente les valeurs de composantes dispersives de l'énergie de surface ( $\gamma_S^d$ ), de paramètres d'interactions spécifiques ( $I_{sp}$ ) et d'indices de morphologie selon Balard et al. ( $I_m(\chi_T)$ ) obtenus à 60°C sur les alumines  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  GEA6. Ces deux alumines diffèrent par leur réseau cristallin, l'alumine BT25 cristallise dans une maille cubique face centrée et plus précisément dans une structure spinelle lacunaire et l'alumine GEA6 dans une structure hexagonale compacte.

La comparaison des alumines  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  GEA6 montre des valeurs de  $\gamma_S^d$  et

### 9.3. INFLUENCE DE LA NATURE ET DES TRAITEMENTS SUBIS PAR LES ALUMINES SUR LES PARAMÈTRES DE CGI-DI

nature alumine	$\gamma_S^d$ ( $mJ/m^2$ )	$I_{sp}$ dichloro ( $kJ/mol$ )	Indices de morphologie $I_m(\chi_T)$			
			Cyclo6	2,3,4-TMP	2,5-DMH	Cyclo8
BT25	80	17	0,56	1,15	1,04	-
GEA6	54	10	0,44	0,59	0,59	0,25

TAB. 9.5: Composante dispersive de l'énergie de surface ( $\gamma_S^d$ ), paramètre d'interaction spécifique ( $I_{sp}$ ) et indice de morphologie ( $I_m(\chi_T)$ ) des alumines  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  GEA6

d' $I_{sp}$  très différentes d'une alumine à l'autre. La cristallographie semble influencer sur leurs propriétés de surface.

En terme de morphologie, on observe des indices  $I_m(\chi_T)$  qui varient en fonction de la cristallographie mais également en fonction de la nature de l'alcane cyclique ou ramifié. Les alcanes ramifiés (2,3,4-triméthylpentane et 2,5-diméthylhexane) sont plus discriminants vis à vis de la cristallographie que l'alcane cyclique cyclohexane. Pour exemple, les  $I_m(\chi_T)$  mesurés avec le 2,3,4-triméthylpentane sont respectivement de 1,15 et 0,59 pour les alumines  $\gamma$  et  $\alpha$  alors qu'ils sont de 0,56 et 0,44 pour le cyclohexane. Ces mesures sont fortement dépendantes du couple solide-sonde comme cela est couramment observé lors de l'étude des propriétés de surface de solides.

Il est délicat d'attribuer les différences observées entre alumines  $\gamma$  et  $\alpha$  au seul impact de la cristallographie puisqu'elles diffèrent également par la présence d'exogènes en surface.

En vue de faire la part entre la contribution de la cristallographie ou de la présence des exogènes sur les propriétés de surface, nous avons examiné des alumines ayant subi un traitement de lavage de surface.

#### Impact des exogènes (alcalins, soufre...)

Dans le tableau 9.6 sont regroupées les valeurs de  $\gamma_S^d$ , d' $I_{sp}$  et d' $I_m(\chi_T)$  obtenues à 60°C pour les alumines  $\gamma$  S30CR et S15CRX et pour les alumines  $\alpha$  GEA6 et GEA6lavée.

Les alumines  $\gamma$  S30CR et S15CRX sont des alumines dopées en magnésie à structure spinelle pleine. La lettre X indique le lavage subi par l'alumine S15CRX en vue d'éliminer du soufre. L'alumine  $\alpha$  GEA6lavée est une alumine  $\alpha$  GEA6 qui a également subi un lavage de surface visant à éliminer les exogènes (Na, K, Fe, Si, Ca).

Pour l'alumine  $\alpha$ , on constate que le lavage n'a quasiment pas d'influence sur les propriétés de surface si ce n'est que les  $I_m(\chi_T)$  (qui augmentent légèrement) suggèrent un certain lissage dû au lavage. A l'inverse, le lavage a un effet net sur l'alumine  $\gamma$  quand on passe de la S30CR à la S15CRX avec une diminution des  $\gamma_S^d$  et  $I_{sp}$  qui montre la disparition de sites d'adsorption apolaires et polaires. Quant aux  $I_m(\chi_T)$ , seuls ceux mesurés avec les sondes ramifiées sont sensibles au lavage, ils diminuent mettant en évidence une augmentation de la rugosité du fait du lavage.

nature alumine	$\gamma_S^d$ ( $mJ/m^2$ )	$I_{sp}$ dichloro ( $kJ/mol$ )	Indices de morphologie $I_m(\chi_T)$			
			Cyclo6	2,3,4-TMP	2,5-DMH	Cyclo8
S30CR	105	19	0,40	1,25	0,91	0,55
S15CRX	92	15	0,42	0,69	0,55	0,41
GEA6	54	10	0,44	0,59	0,59	0,25
GEA6lavée	55	11	0,51	0,73	0,77	0,36

TAB. 9.6: Composante dispersive de l'énergie de surface ( $\gamma_S^d$ ), paramètre d'interaction spécifique ( $I_{sp}$ ) et indice de morphologie ( $I_m(\chi_T)$ ) des alumines  $\gamma$  S30CR et S15CRX et  $\alpha$  GEA6 et GEA6lavée

### ***Impact de la taille des cristallites***

Le tableau 9.7 présente les valeurs de  $\gamma_S^d$ , d' $I_{sp}$  et d' $I_m(\chi_T)$  obtenues à 60°C sur les alumines  $\alpha$  GEA6 et GE6. Les deux alumines diffèrent par la taille de leurs cristallites. Les mesures de granulométrie réalisées en voie sèche à 0,5 bar avaient donné des valeurs de  $d_{50}$  de 37  $\mu m$  et 27  $\mu m$  respectivement pour les alumines GEA6 et GE6. Ces tailles reflètent celles des agrégats. D'autres mesures ont été effectuées à plus forte pression (3,5 bars) conduisant à des valeurs de 24  $\mu m$  et 12  $\mu m$  pour les alumines GEA6 et GE6. Ces mesures ne donnent pas accès à la taille des cristallites réparties entre 300 et 500 nm pour l'alumine GEA6 et 200 et 800 pour l'alumine GE6.

nature alumine	$\gamma_S^d$ ( $mJ/m^2$ )	$I_{sp}$ dichloro ( $kJ/mol$ )	Indices de morphologie $I_m(\chi_T)$			
			Cyclo6	2,3,4-TMP	2,5-DMH	Cyclo8
GEA6	54	10	0,44	0,59	0,59	0,25
GE6	62	12	0,48	0,55	0,54	0,24

TAB. 9.7: Composante dispersive de l'énergie de surface ( $\gamma_S^d$ ), paramètre d'interaction spécifique ( $I_{sp}$ ) et indice de morphologie ( $I_m(\chi_T)$ ) des alumines  $\alpha$  GEA6 et GE6

L'impact de la taille des cristallites sur deux alumines  $\alpha$  GEA6 et GE6 révèle essentiellement des variations de  $\gamma_S^d$ . L' $I_{sp}$  et l' $I_m(\chi_T)$  ne varient pas. La rugosité n'est pas liée à la taille des cristallites.

Après avoir examiné l'influence de paramètres propres à l'alumine (cristallographie, taille des cristallites ou encore la présence d'exogènes en surface), nous nous sommes attachés à étudier l'impact de divers traitements tels le dopage en magnésie, le broyage ou encore un traitement thermique.

### 9.3.2 Influence des traitements subis par les alumines (dopage, broyage, traitement thermique)

#### Impact du dopage en magnésie sur les alumines $\gamma$

Le tableau 9.8 donne les valeurs de  $\gamma_S^d$ , d' $I_{sp}$  et d' $I_m(\chi_T)$  obtenues à 60°C sur les alumines  $\gamma$  BT25, SN12, SN6 et S30CR. Ces alumines résultent du dopage en magnésie de l'alumine  $\gamma$  BT25 avec différentes proportions permettant ainsi de remplir avec des quantités croissantes les lacunes de l'alumine BT25 qui cristallise dans une structure spinelle lacunaire (avec 12 moles d'alumine pour une mole de MgO pour l'alumine SN12, 6 moles d'alumine pour une mole de MgO pour l'alumine SN6, et une structure spinelle pleine pour l'alumine S30CR).

nature alumine	$\gamma_S^d$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$I_{sp}$ dichloro (kJ/mol)	Indices de morphologie $I_m(\chi_T)$			
			Cyclo6	2,3,4-TMP	2,5-DMH	Cyclo8
BT25	80	17	0,56	1,15	1,04	-
SN12	78	16	0,44	1,09	1,28	-
SN6	83	17	-	-	-	-
S30CR	105	19	0,40	1,25	0,91	0,55

TAB. 9.8: Composante dispersive de l'énergie de surface ( $\gamma_S^d$ ), paramètre d'interaction spécifique ( $I_{sp}$ ) et indice de morphologie ( $I_m(\chi_T)$ ) des alumines  $\gamma$  BT25, SN12, SN6 et S30CR

Pour de faibles quantités de MgO incorporées dans les alumines  $\gamma$  (SN12 et SN6), les propriétés de surface restent identiques à celles de l'alumine non dopée BT25. Cependant lorsqu'on atteint une structure spinelle pleine (S30CR), on observe une augmentation du  $\gamma_S^d$ , tandis que l' $I_{sp}$  et les  $I_m(\chi_T)$  sont peu affectés par le dopage.

#### Impact du dopage en magnésie sur les alumines $\alpha$

Le tableau 9.9 présente les valeurs de  $\gamma_S^d$ , d' $I_{sp}$  et d' $I_m(\chi_T)$  obtenues à 60°C sur les alumines  $\alpha$  GE6, GE6D225, GE3D2 et CRA6, CRA6D500. Les alumines GE6D225, GE3D2 et CRA6D500 sont des alumines dopées en magnésie avec 225 ppm de MgO pour la première et 500 ppm pour les deux autres.

Le dopage des alumines  $\alpha$  semble influencer sur le  $\gamma_S^d$  avec des différences qui varient en fonction de l'étape du dopage dans le procédé d'obtention de l'alumine. Lorsque l'alumine est dopée par cobroyage (CRA6 et CRA6D500), le  $\gamma_S^d$  augmente légèrement alors que lorsqu'elle est dopée par ajout de  $MgSO_4$  à l'alun qui subit ensuite différents traitements thermiques (GE6, GE6D225 et GE3D2), le  $\gamma_S^d$  diminue. En revanche, les valeurs d' $I_{sp}$  ne varient pas avec le dopage en magnésie. Cela reflète une variation des interactions entre la surface et les sondes apolaires en fonction de l'étape de dopage, non observée avec les sondes polaires. Il faut tout de même noter que ces variations sont peu marquées.

Les  $I_m(\chi_T)$  varient différemment et de manière plus marquée, avec une diminution lors du dopage pour l'alumine CRA6D500 et une augmentation pour les alumines

nature alumine	$\gamma_S^d$ ( $mJ/m^2$ )	$I_{sp}$ dichloro ( $kJ/mol$ )	Indices de morphologie $I_m(\chi_T)$			
			Cyclo6	2,3,4-TMP	2,5-DMH	Cyclo8
CRA6	60	11	0,50	0,90	0,90	0,21
CRA6D500	64	12	0,43	0,80	0,76	0,19
GE6	62	12	0,48	0,55	0,54	0,24
GE6D225	55	12	0,50	0,75	0,75	0,36
GE3D2	57	11	0,50	0,76	0,76	0,35

TAB. 9.9: Composante dispersive de l'énergie de surface ( $\gamma_S^d$ ), paramètre d'interaction spécifique ( $I_{sp}$ ) et indice de morphologie ( $I_m(\chi_T)$ ) des alumines  $\alpha$  CRA6, CRA6D500, GE6, GE6D225 et GE3D2

GE6D225 et GE3D2 témoignant encore une fois de l'influence de l'étape de dopage qui entraîne une variation de la rugosité de surface. Le taux différent de dopage des alumines GE6D225 et GE3D2, respectivement 225 et 500 ppm ne transparaît pas sur l' $I_m(\chi_T)$ .

### Impact du broyage

Les valeurs de  $\gamma_S^d$ , d' $I_{sp}$  et d' $I_m(\chi_T)$  obtenues à 60°C sur les alumines  $\alpha$  CRA6 et GEA6 sont regroupées dans le tableau 9.10. L'alumine  $\alpha$  CRA6 est obtenue à partir de l'alumine  $\alpha$  GEA6 par un traitement de broyage à jet d'air.

nature alumine	$\gamma_S^d$ ( $mJ/m^2$ )	$I_{sp}$ dichloro ( $kJ/mol$ )	Indices de morphologie $I_m(\chi_T)$			
			Cyclo6	2,3,4-TMP	2,5-DMH	Cyclo8
GEA6	54	10	0,44	0,59	0,59	0,25
CRA6	60	11	0,50	0,90	0,90	0,21

TAB. 9.10: Valeurs de  $\gamma_S^d$ , d' $I_{sp}$  et d' $I_m(\chi_T)$  des alumines  $\alpha$  GEA6 et CRA6

Le  $\gamma_S^d$  augmente avec le broyage, témoignant de la création de sites de haute énergie. Quant à l' $I_{sp}$ , il ne varie pas, le broyage ne modifie pas les interactions solide-sonde polaire. L' $I_m(\chi_T)$  augmente de manière bien marquée avec les sondes ramifiées tendant à montrer que le broyage fait disparaître de la rugosité de surface.

### Influence du traitement thermique

Le tableau 9.11 donne les valeurs de  $\gamma_S^d$ , d' $I_{sp}$  et d' $I_m(\chi_T)$  obtenues à 60°C sur les alumines  $\alpha$  GEA1, GEA6 et GEA10. Elles diffèrent par leur température de calcination. GEA1 est obtenue à une température de calcination supérieure à GEA6, elle même obtenue à une température supérieure à GEA10.

Les valeurs de  $\gamma_S^d$  varient peu et les  $I_{sp}$  sont constants. Les  $I_m(\chi_T)$  ont des valeurs qui évoluent notablement, et qui augmentent notamment avec la GEA10 tendant à montrer que le traitement thermique lisse la rugosité de surface.

nature alumine	$\gamma_S^d$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$I_{sp}$ dichloro (kJ/mol)	Indices de morphologie $I_m(\chi_T)$			
			Cyclo6	2,3,4-TMP	2,5-DMH	Cyclo8
GEA1	57	12	0,45	0,62	0,63	0,31
GEA6	54	10	0,44	0,59	0,59	0,25
GEA10	59	12	0,64	1,21	1,13	0,57

TAB. 9.11: Valeurs de  $\gamma_S^d$ , d' $I_{sp}$  et d' $I_m(\chi_T)$  des aluminés  $\alpha$  GEA1, GEA6 et GEA10

## 9.4 Discussion

### Influence de la compaction

L'alumine BT25, de part la faible taille de ses particules, a nécessité un traitement de mise en forme par compaction pour permettre des analyses en CGI-DI. La première partie de cette étude a porté sur l'influence de la compaction de l'alumine  $\gamma$  BT25 sur ses propriétés de surface. La composante dispersive de l'énergie de surface et le paramètre d'interaction spécifique de cette alumine ne semblent pas varier significativement aux différentes pressions. Pour le  $\gamma_S^d$ , il faut atteindre une pression de 98MPa pour voir une variation significative. Pour l' $I_{sp}$ , des différences sont observées entre la poudre non compactée et les poudres compactées mais difficilement imputables à l'effet de la compaction. En effet, les caractéristiques de la colonne contenant la poudre non compactée (de longueur 4cm) conduisent à des pics mal résolus et à de grandes pertes de charge. Ces analyses sont réalisées dans les conditions limites de la technique.

Quelque soit le modèle utilisé pour l'étude de la rugosité de surface (modèle de Brendlé ou modèle de Balard et al.), les résultats montrent quelques variations en fonction de la nature de la sonde. Mais il n'y a pas de corrélation claire entre pression de compactage et  $I_m(\chi_T)$ , preuve que la rugosité varie peu avec la compaction.

En conclusion, l'ensemble des mesures de  $\gamma_S^d$ , d' $I_{sp}$  et d' $I_m(\chi_T)$  montrent que la compaction de la poudre d'alumine  $\gamma$  BT25 ne crée pas de nouveaux sites d'énergie au moins jusqu'à 98MPa.

Pour renforcer ces interprétations, l'influence de la compaction sur la cristallographie a été également suivie par diffraction des rayons X. Les spectres de l'alumine BT25 compactée à 0, 5, 7 et 98MPa présentés sur la figure 9.2 sont confondus.

La mise en forme de l'alumine  $\gamma$  BT25 n'entraîne aucune modification de la structure cristallographique de cette poudre en fonction des pressions appliquées. Ce résultat obtenu par diffraction des rayons X vient étayer les mesures de CGI-DI.

### Manipulations préliminaires à 170°C

Au vu des premiers résultats de  $\gamma_S^d$ , les valeurs obtenues pour l'alumine  $\gamma$  sont supérieures à celles des aluminés  $\alpha$ . Les forces de London développées à la surface des aluminés  $\gamma$  sont plus élevées que celles à la surface des aluminés  $\alpha$ .



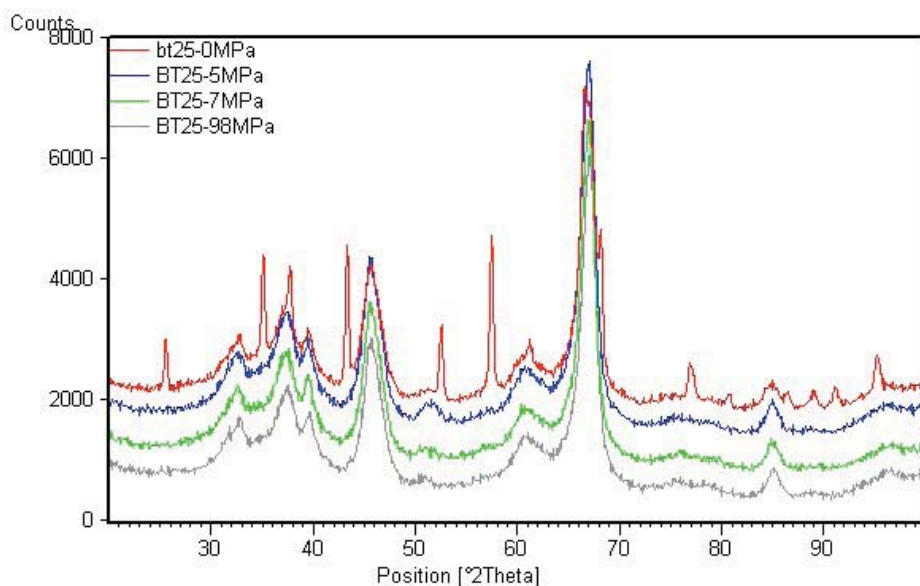


FIG. 9.2: Spectres de diffraction RX des alumines  $\gamma$  BT25 comprimées à différentes pressions (présentés sur des plans différents)

Quant aux valeurs des  $I_{sp}$  au dichlorométhane et au dioxanne, elles ne peuvent être toutes déterminées dans les conditions de température et de caractéristiques de colonnes adoptées pour ces analyses. Il a été montré que le choix d'une seule température ne permet pas l'analyse des différentes sondes acides et basiques pour les deux alumines excluant le calcul des constantes d'acidité et de basicité (équation 5.26). Cette constatation est la preuve de propriétés acido-basiques très différentes entre les alumines  $\gamma$  et  $\alpha$ . Dans le cas de l'alumine  $\gamma$ , les temps de rétention très longs observés avec la sonde basique dioxanne témoignent d'un caractère très acide de sa surface. Les temps de rétention très courts avec le dichlorométhane, sonde acide, sur les alumines  $\alpha$  mettent en évidence le caractère faiblement basique de leur surface.

Cependant pour une température donnée, on peut comparer le caractère acide ou basique d'une alumine  $\gamma$  à celui d'une alumine  $\alpha$ . On a pu montrer qu'en travaillant à 60°C, il est possible de comparer le caractère basique (sonde dichlorométhane) des alumines examinées. Par contre, la température adaptée à l'analyse de la sonde basique (dioxanne) n'est pas compatible avec la stabilité thermique de cette molécule et a constitué de ce fait une limite à l'analyse de cette sonde.

### **Etude à 60°C de l'influence de la nature des alumines**

La comparaison des alumines  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  GEA6 montre l'influence de la cristallographie sur leurs propriétés de surface avec des variations de  $\gamma_S^d$  et d' $I_{sp}$ . Quant à l' $I_m(\chi_T)$ , il varie d'une alumine à l'autre mais également en fonction de la nature de la sonde. Certaines sondes, les alcanes ramifiés, sont plus discriminantes vis à vis de la rugosité de surface. Il faut cependant rappeler que ces alumines présentent



des exogènes en surface pouvant expliquer les variations observées d'une alumine à l'autre. Il s'agit essentiellement de soufre dans le cas des aluminas  $\gamma$  et de Na, Fe, Ca, K pour les aluminas  $\alpha$ .

Pour les aluminas  $\gamma$  (S30CR et S15CRX), l'élimination du soufre par le lavage, diminue les caractères polaire et apolaire de la surface comme en témoignent les variations de  $\gamma_S^d$  et d' $I_{sp}$  et fait apparaître de la rugosité de surface avec des indices inférieurs à 1 après lavage.

Quant aux aluminas  $\alpha$ , l'élimination d'exogènes (Na, Fe, K, Ca) ne modifie pas les caractères polaire et apolaire de leur surface, ni la rugosité de surface si ce n'est que les  $I_m(\chi_T)$  augmentent légèrement suggérant un certain lissage.

Si l'on compare les propriétés de surface des aluminas  $\gamma$  et  $\alpha$  après lavage (S15CRX et GEA6lavée), les différences restent significatives au niveau de l'énergie de surface ( $\gamma_S^d$  de 92 et 55 respectivement pour l'alumine S15CRX et GEA6lavée et  $I_{sp}$  de 15 et 11).

L'étude de l'influence de la taille des cristallites sur deux aluminas  $\alpha$  GEA6 et GE6 révèle des variations du  $\gamma_S^d$  et de l' $I_{sp}$ . La rugosité, quant à elle, ne varie pas car l' $I_m(\chi_T)$  est constant. Ces observations doivent être modérées car ces aluminas ont été obtenues à différentes températures de calcination faisant varier leur granulométrie mais également leur chimie de surface. L'impact de la taille des cristallites ne peut donc être clairement défini, l'influence de ce paramètre pourrait être approché à partir de différentes tranches granulométriques issues d'un solide provenant d'un seul et même traitement thermique.

### ***Etude à 60°C de l'influence des traitements subis par les aluminas***

A faible taux de dopage en magnésie, les propriétés de surface des aluminas  $\gamma$  restent identiques à celles de l'alumine  $\gamma$  non dopée. Le dopage en magnésie, même en quantité importante n'affecte pas notablement les propriétés superficielles d'une alumine  $\gamma$ . Le dopage a lieu dans le réseau cristallin, la magnésie ne transparaît pas en surface, comme le confirment les analyses RX. Cela peut expliquer le fait que les propriétés de surface de ces solides ne soit pas affectées par le dopage.

Pour les aluminas  $\alpha$ , l'étape de dopage au niveau du procédé de fabrication de ces solides modifie légèrement les interactions solide-sonde apolaire et la rugosité mais n'a pas d'influence sur le caractère polaire de la surface. L'ajout de  $MgSO_4$  à l'alun ensuite calciné donne naissance à des aluminas  $\alpha$ , GE6D225 et GE3D2, dans lesquelles la magnésie transparaît en surface. La magnésie semble masquer des sites de haute énergie ( $\gamma_S^d$  de GE6D225 et GE3D2 inférieurs à celui de GE6) et lisser la surface ( $I_m(\chi_T)$  qui augmente en passant de l'alumine GE6 aux aluminas GE6D225 et GE3D2). Le dopage par cobroyage (CRA6D500 à partir de CRA6) crée des sites de haute énergie de type apolaire (augmentation du  $\gamma_S^d$ ) et de la rugosité de surface ( $I_m(\chi_T)$  qui diminue) qui peuvent être expliqués par la création de défauts de structure lors des chocs entre particules d'aluminas et de magnésie.

L'influence du broyage (GEA6 et CRA6) et du traitement thermique (GEA1, GEA6 et GEA10) a été étudié. Le caractère polaire est peu sensible à ces traitements, et le caractère apolaire légèrement. Le paramètre le plus sensible est l'indice de mor-

phologie lors de ces deux traitements, il tend vers 1 suggérant le lissage de la surface.

Après avoir examiné l'influence de divers paramètres sur les propriétés de surface des alumines par CGI-DI, il n'en reste pas moins que cette technique ne permet d'avoir accès qu'aux sites les plus énergétiques. Elle ne mesure pas l'énergie globale de la surface. Pour pallier cette limite, nous avons eu recours à la CGI-CF qui fait l'objet du chapitre suivant.

# Chapitre 10

## Isothermes de sorption

### 10.1 Tracé des isothermes de sorption

#### 10.1.1 Isothermes de sorption de vapeurs organiques (octane, toluène, dioxanne) obtenues par CGI méthode par élution et DVS

##### 10.1.1.1 Comparaison CGI-CF par élution et DVS

La sorption de vapeurs de molécules organiques apolaire (octane) et faiblement polaire (toluène) a été suivie par CGI par élution et par DVS. La première permet d'accéder à des isothermes de désorption. Seules les isothermes d'adsorption ont été exploitées en DVS.

La figure 10.1 présente ainsi la comparaison des isothermes de sorption obtenues par les deux techniques, sur les aluminés  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  GEA6, avec les sondes octane et toluène.

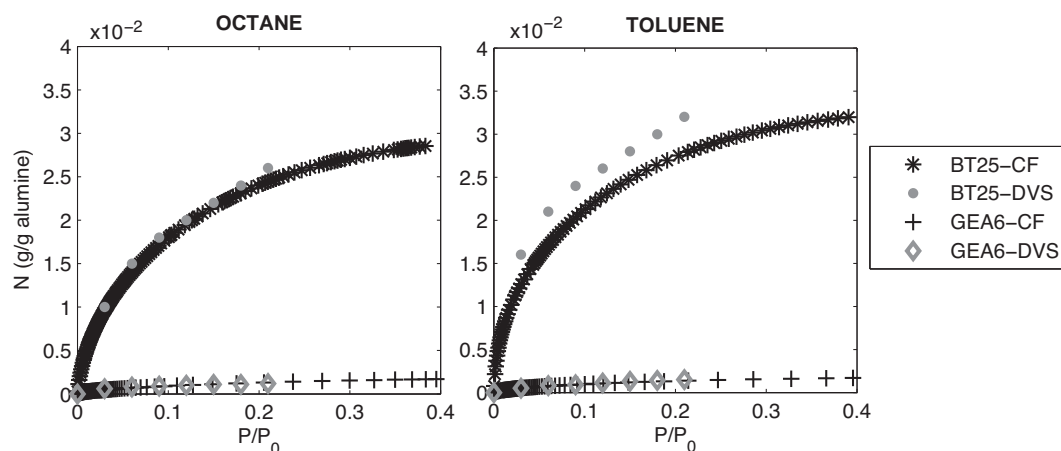


FIG. 10.1: Isothermes de sorption, par unité de masse, de l'octane et du toluène, obtenues pour les aluminés  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  GEA6 par CGI-CF et DVS

Les isothermes de sorption obtenues par CGI-CF par élution et DVS sur les deux

aluminés étudiées avec les sondes octane et toluène sont quasi superposables. Dans le cas de l'alumine  $\gamma$  BT25, l'isotherme obtenue au toluène en CF est légèrement en dessous de celle obtenue en DVS. Rappelons que nous comparons des isothermes d'adsorption en DVS à des isothermes de désorption en CF, l'écart entre les deux pourrait s'expliquer par une adsorption irréversible n'apparaissant pas sur l'isotherme d'adsorption mais sur celle de désorption.

Lorsqu'on élargit cette comparaison d'isothermes à d'autres poudres d'aluminés, l'isotherme de désorption est tantôt en dessous, tantôt en dessus ou superposable à l'isotherme d'adsorption (cf annexes E). Il en résulte que l'irréversibilité de l'adsorption des sondes à la surface des aluminés n'est pas la seule explication à l'écart entre CGI et DVS. Ces différences peuvent être attribuées à la mise en oeuvre de deux techniques qui ont chacune leurs erreurs de mesure, leur sensibilité.

### 10.1.1.2 Influence de la cristallographie

Les quantités de sondes organiques adsorbées ou désorbées par unité de masse de solide par l'alumine  $\gamma$  sont dix fois supérieures à celles par l'alumine  $\alpha$  à  $P/P_0 = 0,4$ . Cette différence s'explique par la surface spécifique plus élevée pour l'alumine  $\gamma$  ( $92 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) que pour l'alumine  $\alpha$  ( $4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ). Si l'on reporte les isothermes par unité de surface, l'écart est réduit comme en témoigne la figure 10.2.

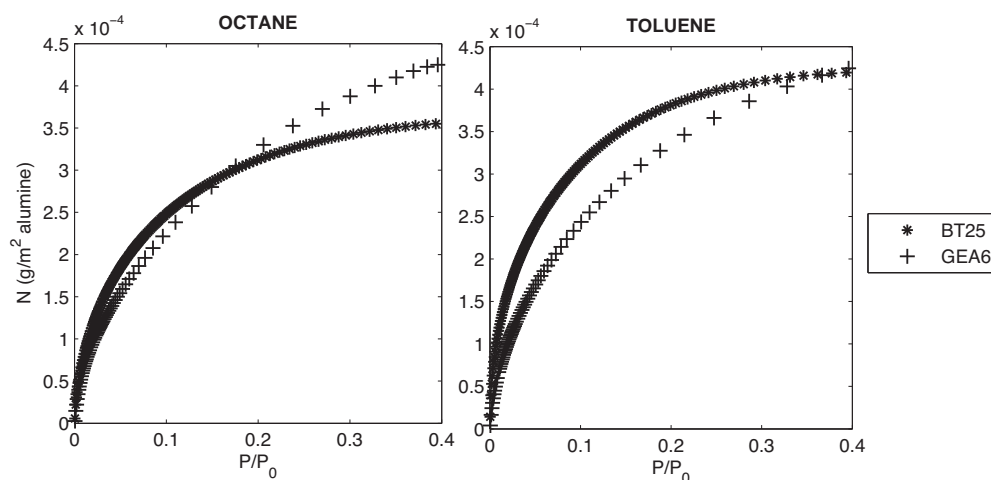


FIG. 10.2: Isothermes de désorption, par unité de surface, de l'octane et du toluène, obtenues pour les aluminés  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  GEA6 par CGI-CF par élution

### 10.1.1.3 Influence du dopage et du lavage

Les figures 10.3 et 10.4 comparent les isothermes de désorption, obtenues par CGI-CF par élution par unité de masse, des aluminés  $\gamma$  et  $\alpha$ , non dopées, dopées et lavées. Après avoir montré que les isothermes de CGI et de DVS sont très voisines, pour une question de lisibilité, seules celles obtenues en CF ont été représentées sur les figures et celles de DVS sont reportées en annexe F.

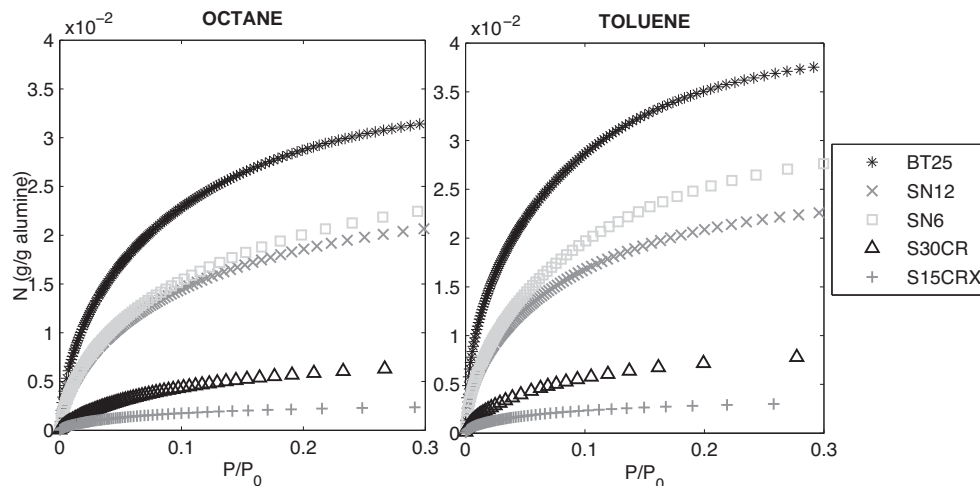


FIG. 10.3: Isothermes de sorption, par unité de masse, de l'octane et du toluène, obtenues pour les aluminés  $\gamma$  par CGI-CF

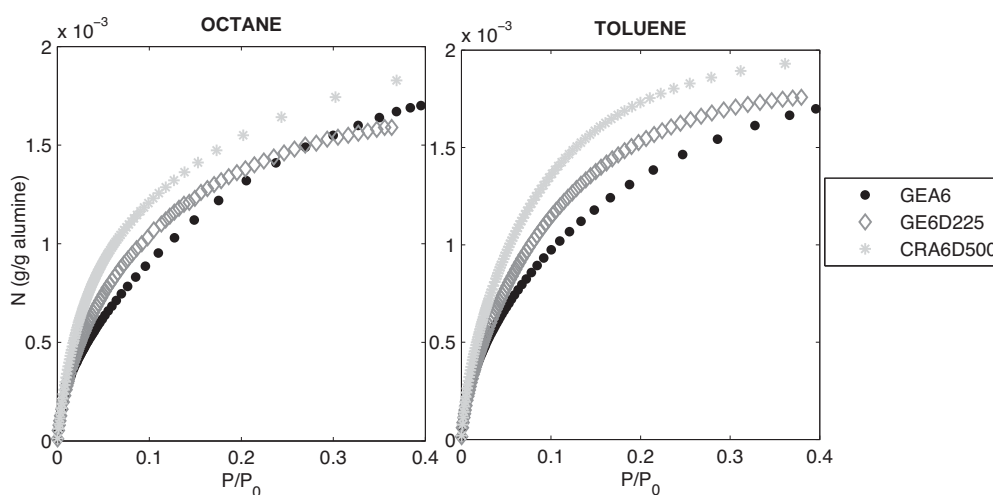


FIG. 10.4: Isothermes de sorption, par unité de masse, de l'octane et du toluène, obtenues pour les aluminés  $\alpha$  par CGI-CF

Si l'on examine l'impact du dopage sur les isothermes de sorption des aluminés  $\gamma$  et  $\alpha$ , ramenées à une unité de masse, les effets notables apparaissent sur les aluminés  $\gamma$  lors de leur dopage et de leur lavage de surface. La quantité de sonde adsorbée diminue d'autant plus que le taux de dopage augmente et le lavage contribue également à cette diminution. A l'inverse, sur les aluminés  $\alpha$  le dopage augmente la quantité de sonde adsorbée.

Les isothermes de sorption de vapeurs organiques par unité de surface obtenues en CF pour les aluminés  $\gamma$  et  $\alpha$  dopées et lavées sont représentées sur les figures 10.5 et 10.6. Les isothermes obtenues en DVS sur les mêmes solides figurent en annexe G.

Les différences observées sur les aluminés  $\gamma$  persistent sur les isothermes par unité de surface. Le dopage des aluminés  $\gamma$  influence leurs propriétés d'adsorption, l'augmentation du taux de dopage provoque une diminution de leur capacité d'adsorption

accentuée par le lavage. La capacité d'adsorption des aluminés  $\alpha$  est moins sensible au dopage.

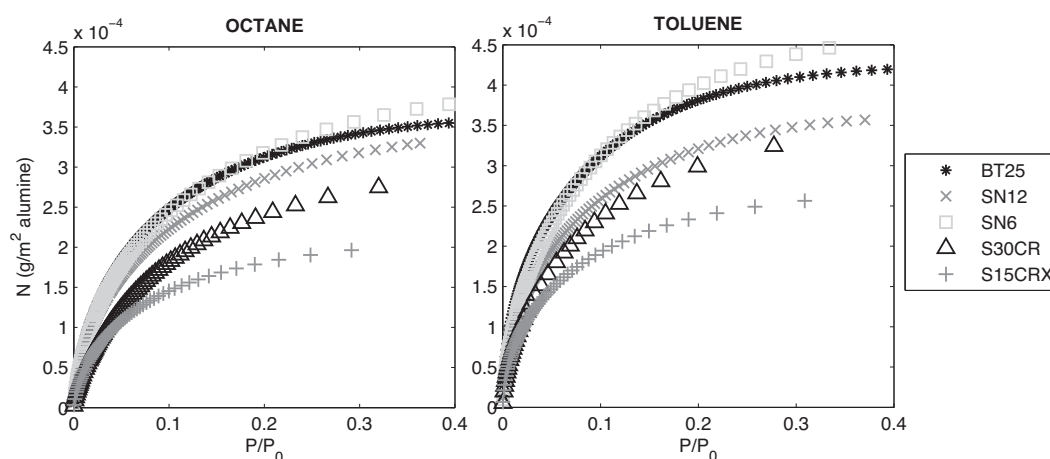


FIG. 10.5: Isothermes de désorption, par unité de surface, de l'octane et du toluène, obtenues pour les aluminés  $\gamma$  par CGI-CF

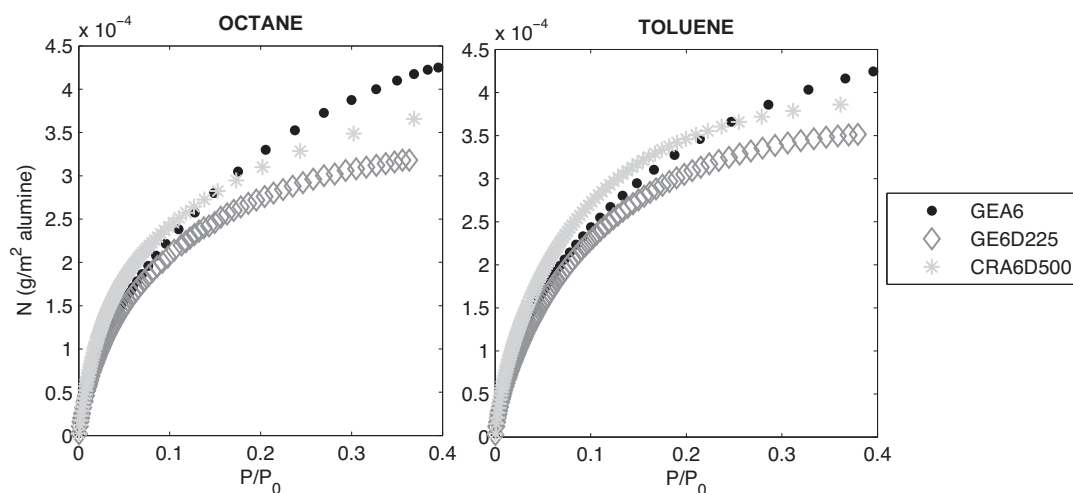


FIG. 10.6: Isothermes de désorption, par unité de surface, de l'octane et du toluène, obtenues pour les aluminés  $\alpha$  par CGI-CF

#### 10.1.1.4 Isothermes de sorption d'une sonde basique, le dioxanne

L'alumine de part la présence de ses fonctions aluminols présente un caractère acide. Il nous a paru judicieux d'étudier les isothermes de sorption d'une sonde basique.

La figure 10.7 présente les isothermes, par unité de masse et par unité de surface, obtenues en CGI-CF par élution pour les aluminés  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  GEA6. Encore une fois, les isothermes de désorption par unité de masse mettent en évidence que les aluminés  $\gamma$  adsorbent jusqu'à cinquante fois plus de dioxanne que les aluminés  $\alpha$  en fonction de  $P/P_0$ . Si l'on rapporte ces isothermes par unité de surface, l'écart entre

les deux alumines de cristallographie différente est conservé montrant la sensibilité de la sonde vis à vis de la cristallographie de l'alumine.

L'influence du dopage et du lavage a également été suivie sur les isothermes des alumines  $\gamma$  et  $\alpha$  avec la sonde dioxanne. Les isothermes par unité de masse sont regroupées sur la figure 10.8 et celles par unité de surface sur la figure 10.9.

La sonde dioxanne est sensible au dopage et lavage de surface des alumines  $\gamma$  et  $\alpha$  comme en témoignent les isothermes. A la fois les isothermes par unité de masse et par unité de surface montrent que, pour les alumines  $\gamma$ , globalement le dopage diminue les quantité adsorbées. Pour les alumines  $\alpha$ , on observe le phénomène inverse comme cela avait été noté avec le toluène et l'octane.

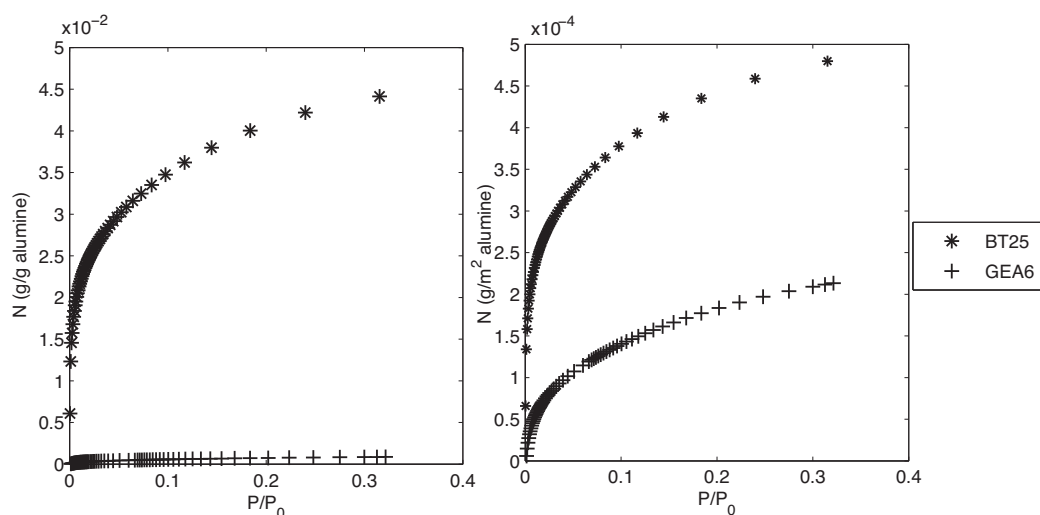


FIG. 10.7: Isothermes de désorption, par unité de masse et par unité de surface, du dioxanne, obtenues pour les alumines  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  GEA6 par CGI-CF

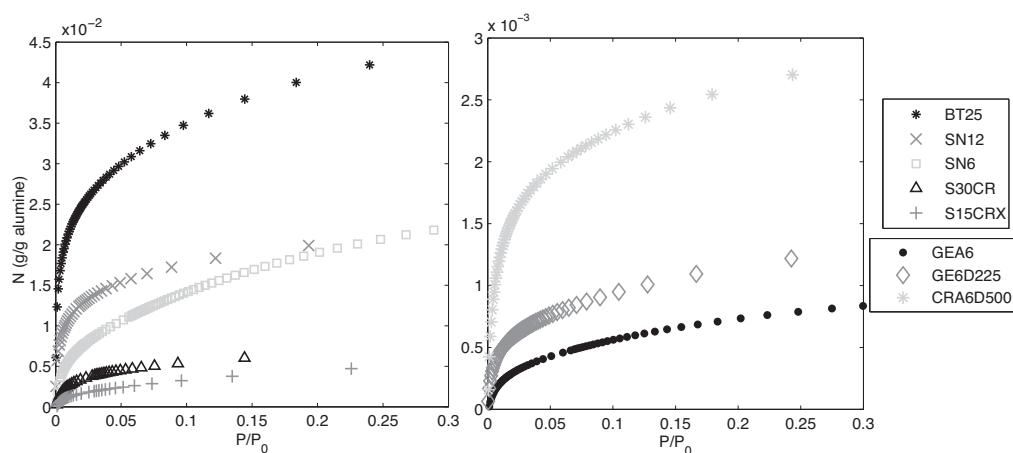


FIG. 10.8: Isothermes de désorption, par unité de masse, du dioxanne, obtenues pour les alumines  $\gamma$  et  $\alpha$  par CGI-CF

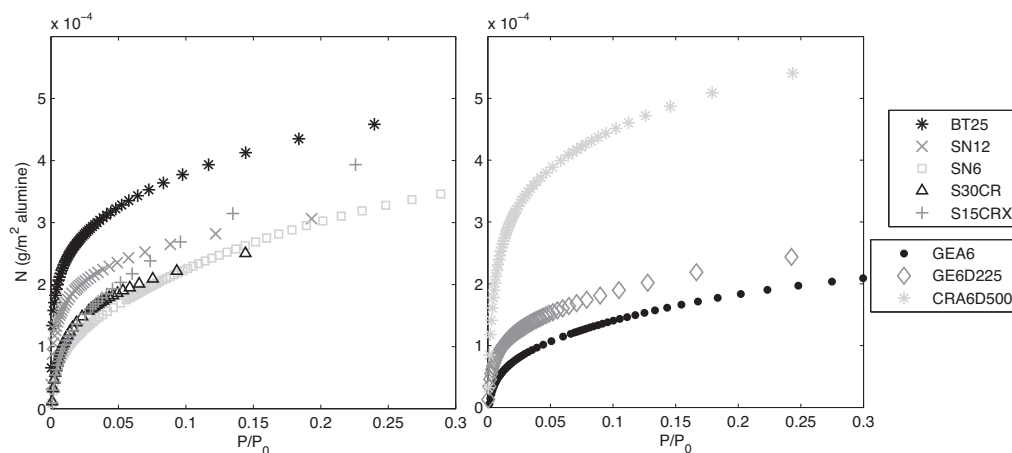


FIG. 10.9: Isothermes de désorption, par unité de surface, du dioxanne, obtenues pour les aluminés  $\gamma$  et  $\alpha$  par CGI-CF

### 10.1.1.5 Calcul des surfaces spécifiques

Les isothermes de sorption ont permis d'accéder aux surfaces spécifiques. Le tableau 10.1 regroupe les valeurs de surface spécifique obtenues pour les aluminés  $\gamma$  et  $\alpha$  avec les sondes octane, toluène et dioxanne. Pour comparaison, sont rappelées les valeurs de surface spécifique obtenues à l'argon avec l'Asap 2010.

cristallographie alumine	nature poudre	surface spécifique s			
		octane	toluène	dioxanne	argon
aluminés $\gamma$	BT25	129	141	85	92
	SN12	87	86	74	65
	SN6	101	106	77	63
	S30CR	29	32	24	24
	S15CRX	10	11	19	12
aluminés $\alpha$	GEA6	8	7	3	4
	GEA6lavée	6	6	5	4
	GE6	8	7	4	5
	CRA6	9	7	5	5
	GEA10	9	5	6	6
	CRA6D500	8	7	8	5
	GE6D225	7	7	4	5
	GE3D2	5	5	4	4

TAB. 10.1: Valeurs des surfaces spécifiques  $s$  ( $m^2.g^{-1}$ ) des aluminés  $\gamma$  et  $\alpha$  mesurées avec différentes sondes organiques et l'argon

Les surfaces mesurées avec les sondes organiques octane et toluène sont supérieures à celles mesurées à l'argon. Pour le toluène, cela peut s'expliquer par une adsorption perpendiculaire de la sonde à la surface favorisée par les interactions entre les électrons de type  $\pi$  du cycle aromatique. Si l'on admet une adsorption à plat de



la sonde sur la surface, l'aire moléculaire utilisée dans les calculs, est plus élevée que celle de la molécule adsorbée perpendiculairement. De ce fait, on surestime la surface spécifique. Pour l'octane, on peut penser qu'il ne s'adsorbe pas non plus à plat. Les surfaces spécifiques mesurées au dioxanne se rapprochent plus de celles mesurées à l'argon. Dans le cas de cette sonde basique, les interactions solide-sonde de nature acide base, sont plus importantes que les interactions sonde-sonde justifiant une adsorption à plat de la molécule sur la surface du solide. L'aire de la molécule sonde prise en compte pour le calcul de la surface spécifique reflète l'aire réelle d'adsorption de la sonde.

Si l'on compare les surfaces entre les alumines  $\gamma$  et  $\alpha$ , on constate que comme cela avait déjà été observé pour l'adsorption de l'argon, celles des  $\gamma$  sont plus grandes que celles des  $\alpha$ .

#### 10.1.1.6 Calcul de l'indice d'irréversibilité

Lors de chaque analyse en CF par élution, une thermodésorption est réalisée en vue de désorber d'éventuelles molécules adsorbées irréversiblement à la température de l'analyse, elle se traduit par l'obtention d'un pic qui permet le calcul d'un indice d'irréversibilité  $I_{irr}$  (cf paragraphe 6.1.2). Les valeurs obtenues en pourcentage pour les alumines  $\gamma$  sont regroupées dans le tableau 10.2.

cristallographie alumine	nature poudre	indice d'irréversibilité $I_{irr}$		
		octane	toluène	dioxanne
alumines $\gamma$	BT25	0,2	0,5	12,8
	SN12	0,4	0,9	6
	SN6	0	0,7	15,3
	S30CR	0,3	0,5	9
	S15CRX	0	0,8	16,8
alumines $\alpha$	GEA6	0	0,1	3,6
	GEA6lavée	0	0	12,7
	GE6	0	0	1,5
	CRA6	0	0	5,8
	GEA10	0	0	11,4
	CRA6D500	0	0	8,6
	GE6D225	0,1	0,1	4,9
	GE3D2	0	0	9,1

TAB. 10.2: Indices d'irréversibilité (en pourcentage) obtenus pour les alumines  $\gamma$  avec les sondes organiques

L'adsorption irréversible des sondes octane et toluène est très faible à la surface des alumines  $\gamma$  (pourcentage d'irréversibilité inférieur à 1%) et inexistante à la surface des alumines  $\alpha$ .

La sonde dioxanne conduit à des indices d'irréversibilité bien supérieurs à ceux obtenus avec l'octane et le toluène (pouvant atteindre 17%) mettant en avant l'affinité de la sonde basique pour la surface acide des alumines. Si l'on ramène ces indices à

une unité de surface, ils sont plus élevés pour les aluminés  $\alpha$  que pour les aluminés  $\gamma$  comme en témoignent le tableau 10.3. Les aluminés  $\alpha$  adsorbent plus de quantités de sondes irréversiblement que les aluminés  $\gamma$ .

cristallographie alumine	nature poudre	indice d'irréversibilité $I_{irr}/m^2$
		dioxanne
aluminés $\gamma$	BT25	0,1
	SN12	0,1
	SN6	0,2
	S30CR	0,4
	S15CRX	1,4
aluminés $\alpha$	GEA6	0,9
	GEA6lavée	3,2
	GE6	0,3
	CRA6	1,2
	GEA10	1,9
	CRA6D500	1,7
	GE6D225	1,0
	GE3D2	2,3

TAB. 10.3: Indices d'irréversibilité (en pourcentage) par unité de surface obtenus pour les aluminés  $\gamma$  et  $\alpha$  avec le dioxanne

## 10.1.2 Isothermes de sorption de vapeur d'eau obtenues par CGI par analyse frontale et DVS

### 10.1.2.1 Comparaison CGI-AF et DVS

L'adsorption de vapeur de molécules d'eau sur certaines aluminés a été suivie par CGI par analyse frontale et par DVS. La figure 10.10 présente la comparaison des isothermes d'adsorption à l'eau sur les aluminés  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  GEA6.

Encore une fois, les quantités adsorbées diffèrent entre les deux techniques sans que l'on puisse donner d'autres explications que le simple fait de mettre en oeuvre deux techniques différentes.

### 10.1.2.2 Influence de la cristallographie

Comme cela avait déjà été observé pour les sondes octane et toluène, les isothermes d'adsorption d'eau par unité de masse de solide, présentés sur la figure 10.10, montrent que l'alumine  $\gamma$  adsorbe 10 fois plus d'eau que l'alumine  $\alpha$  et ce quelque soit la technique utilisée, CGI ou DVS.

Là encore, nous avons préféré représenter ces isothermes par unité de surface sur la figure 10.11.

En ramenant les quantités d'eau adsorbée par unité de surface, on constate que les aluminés  $\alpha$  adsorbent plus d'eau que les aluminés  $\gamma$ .

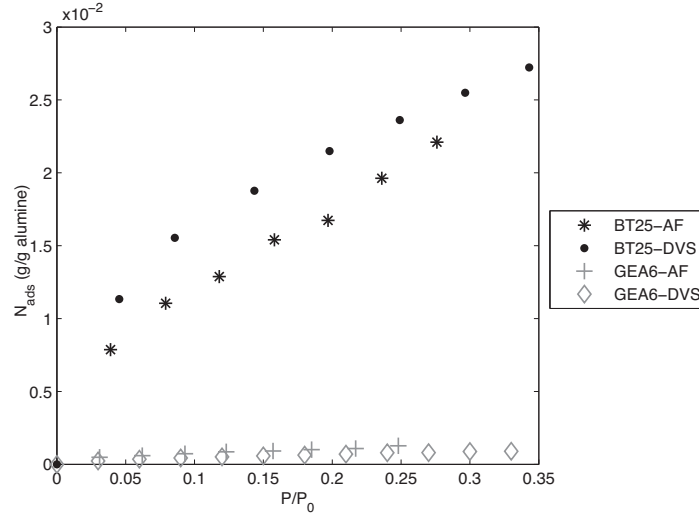


FIG. 10.10: Isothermes d'adsorption d'eau, par unité de masse de solide, pour les alumines  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  GEA6

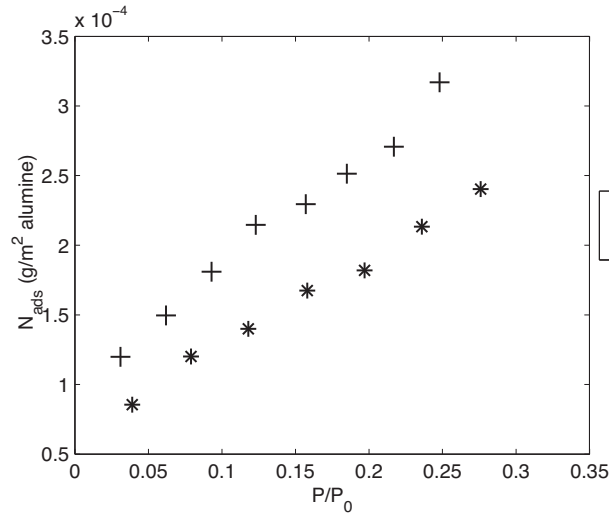


FIG. 10.11: Isothermes d'adsorption d'eau par unité de surface pour les alumines  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  GEA6

### 10.1.2.3 Calcul des surfaces spécifiques

Les valeurs de surfaces spécifiques calculées à l'eau en CGI-AF sont regroupées dans le tableau 10.4, pour comparaison sont rappelées celles obtenues à l'argon.

Les surfaces à l'eau sont inférieures à celles obtenues avec l'argon pour les alumines  $\gamma$ . L'eau n'accède pas à l'ensemble de la surface de ces alumines, cela a déjà été observé sur des silices pyrogéniques [59]. Au contraire, pour les alumines  $\alpha$  les surfaces spécifiques mesurées à l'eau égalent celles mesurées à l'argon témoignant d'une hydrophilie nettement plus grande pour les alumines  $\alpha$  que pour les alumines  $\gamma$ , par unité de surface, comme nous l'avons déjà remarqué sur la figure 10.11

cristallographie alumine	nature poudre	surface spécifique s	
		eau	argon
alumine $\gamma$	BT25	64	92
aluminés $\alpha$	GEA6	4	4
	CRA6	7	5

TAB. 10.4: Valeurs des surfaces spécifiques  $s$  ( $m^2.g^{-1}$ ) des aluminés  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  GEA6 mesurées avec l'eau et l'argon

#### 10.1.2.4 Calcul de l'indice d'irréversibilité

A partir des chromatogrammes d'AF, nous pouvons obtenir des isothermes d'adsorption et de désorption (cf paragraphe 6.2.1). La figure 10.12 compare les isothermes d'adsorption et désorption obtenues en AF comparées à celles d'adsorption obtenues en DVS sur les aluminés  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  GEA6.

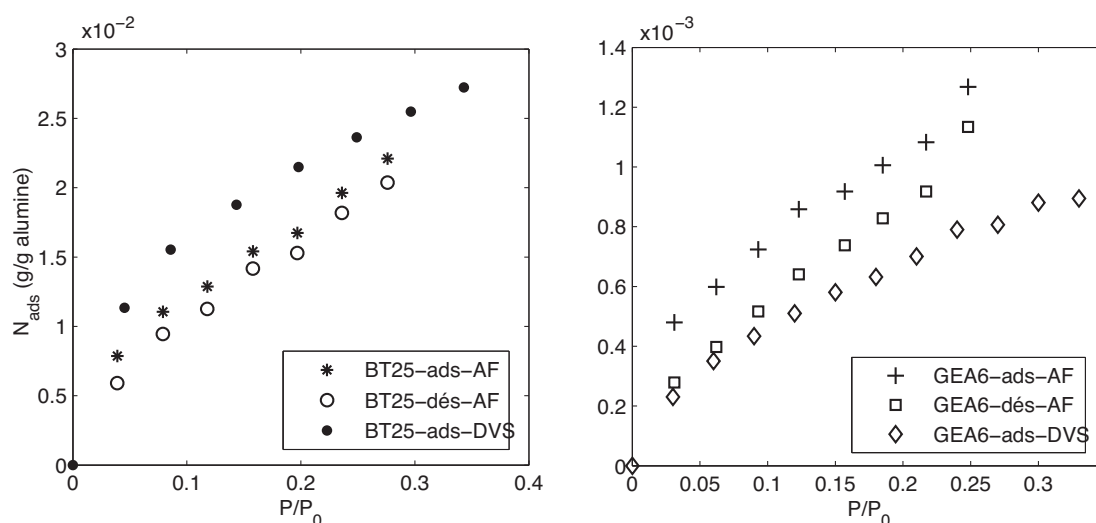


FIG. 10.12: Isothermes d'adsorption et désorption, par unité de masse, obtenues à l'eau pour les aluminés  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  GEA6 en CGI-AF et DVS

Les quantités désorbées déterminées par AF sont inférieures à celles adsorbées déterminées par AF ou DVS, quelle que soit la cristallographie de l'alumine, témoignant d'une adsorption irréversible de l'eau à la surface des aluminés. Des indices d'irréversibilité peuvent être calculés à partir des aires d'adsorption, de désorption et de thermodésorption, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 10.5, ainsi que ces mêmes valeurs ramenées à l'unité de surface.

Les indices d'irréversibilité des aluminés  $\gamma$  sont supérieurs à ceux des aluminés  $\alpha$ . Ces mêmes indices reportés par unité de surface montrent au contraire que les aluminés  $\alpha$  adsorbent davantage d'eau de manière irréversible que les aluminés  $\gamma$ , comme nous l'avons déjà remarqué avec le dioxanne.

cristallographie alumine	nature poudre	eau	
		$I_{irr}$	$I_{irr}/m^2$
alumine $\gamma$	BT25	9	0,1
alumine $\alpha$	GEA6	1	0,2
	CRA6	2	0,4

TAB. 10.5: Indices d'irréversibilité (en pourcentage) calculés avec l'eau pour les aluminés  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  GEA6 et CRA6

Les isothermes de sorption permettent également de calculer des énergies de surface.

## 10.2 Energie de surface

### 10.2.1 Calcul de la composante dispersive de l'énergie de surface $\gamma_S^d$

La sonde apolaire octane permet le calcul de la composante dispersive de l'énergie de surface des aluminés examinées selon l'équation de Kaelble (équation 4.29) par les méthodes de CGI-CF par élution et DVS. Dans ce calcul, le travail d'adhésion ( $W_a$ ) est déterminé en supposant l'angle de contact égal à 0, ce qui est généralement vérifié pour les sondes type alcane linéaire à la surface du solide (équation 4.25). Les tableaux 10.6 et 10.7 donnent les valeurs de pression d'étalement ( $\pi_e$ ), travail d'adhésion ( $W_a$ ) et composante dispersive de l'énergie de surface ( $\gamma_S^d$ ) obtenues par exploitation des isothermes des aluminés  $\gamma$  et  $\alpha$ .

cristallographie alumine	nature poudre	CGI-CF			DVS		
		$\pi_e$	$W_a$	$\gamma_S^d$	$\pi_e$	$W_a$	$\gamma_S^d$
alumine $\gamma$	BT25	7	51	29	6	50	28
	SN12	7	51	29	8	52	30
	SN6	7	51	29	8	52	30
	S30CR	7	51	29	8	52	30
	S15CRX	7	51	29	8	52	30

TAB. 10.6: Pression d'étalement  $\pi_e$  ( $mJ.m^{-2}$ ), travail d'adhésion  $W_a$  ( $mJ.m^{-2}$ ) et composante dispersive de l'énergie de surface  $\gamma_S^d$  ( $mJ.m^{-2}$ ) mesurés avec l'octane par la méthode par élution et la DVS sur les aluminés  $\gamma$

Les valeurs de  $\gamma_S^d$  obtenues sur l'ensemble des aluminés  $\gamma$  et  $\alpha$  sont très proches avec des valeurs entre 27 et 30  $mJ.m^{-2}$ . De plus ces résultats sont très comparables entre les deux méthodes de caractérisation, CGI-CF et DVS.

cristallographie alumine	nature poudre	CGI-CF			DVS		
		$\pi_e$	$W_a$	$\gamma_S^d$	$\pi_e$	$W_a$	$\gamma_S^d$
alumines $\alpha$	GEA6	6	50	28	7	51	29
	GEA6lavée	8	52	30	9	53	32
	GE6	5	49	27	9	53	32
	CRA6	6	50	28	9	53	32
	GEA10	8	52	30	8	52	30
	CRA6D500	7	51	29	8	52	30
	GE6D225	7	51	29	9	53	32
	GE3D2	8	52	30	6	50	28

TAB. 10.7: Pression d'étalement  $\pi_e$  ( $mJ.m^{-2}$ ), travail d'adhésion  $W_a$  ( $mJ.m^{-2}$ ) et composante dispersive de l'énergie de surface  $\gamma_S^d$  ( $mJ.m^{-2}$ ) mesurés avec l'octane par la méthode par élution et la DVS sur les alumines  $\alpha$

## 10.2.2 Calcul de la composante spécifique de l'énergie de surface $\gamma_S^{sp}$ et de l'énergie de surface totale du solide $\gamma_S$

### 10.2.2.1 Utilisation de deux sondes : le toluène et l'eau

Les sondes polaires telles le toluène ou l'eau permettent le calcul de la composante spécifique de l'énergie de surface des solides étudiés (équation 4.29) par CGI-CF et DVS.

#### La sonde toluène

Là encore,  $W_a$  est calculé avec  $\theta = 0$ . Ceci est vrai lorsque l'énergie de surface du solide ( $\gamma_S$ ) est supérieure à la tension de surface du liquide ( $\gamma_{LV}$ ). Dans le cas des alumines,  $\gamma_S^d$  est de l'ordre de  $28 mJ.m^{-2}$ , on peut s'attendre à ce que  $\gamma_S$  (somme de  $\gamma_S^d$  et  $\gamma_S^{sp}$ ) soit supérieure à  $\gamma_{LV}$  du toluène ( $28,4 mJ.m^{-2}$ )

Les valeurs de pression d'étalement ( $\pi_e$ ), travail d'adhésion ( $W_a$ ) et composante spécifique de l'énergie de surface ( $\gamma_S^{sp}$ ) obtenues par exploitation des isothermes des alumines  $\gamma$  et  $\alpha$  avec la sonde toluène sont regroupées dans le tableau 10.8.

Pour les alumines  $\gamma$ , les valeurs de la composante spécifique de l'énergie de surface  $\gamma_S^{sp}$  obtenues par CGI-CF sont égales à  $12 mJ.m^{-2}$ , elles sont identiques à celles obtenues en DVS (à une exception près, l'alumine BT25).

Pour les alumines  $\alpha$ , l'écart d'énergie spécifique entre les différents solides est notable aussi bien en CGI-CF qu'en DVS. Pour la CGI-CF, on relève une composante spécifique minimale de  $8 mJ.m^{-2}$  pour l'alumine GE3D2 et une maximale de  $15 mJ.m^{-2}$  pour l'alumine GE6. En DVS, l'écart est également notable avec des valeurs allant de  $6 mJ.m^{-2}$  pour l'alumine GE6D225 à  $14 mJ.m^{-2}$  pour les alumines GEA6, GEA10 et GE3D2. En plus d'observer des écarts d'énergie d'un solide à l'autre, nous constatons également, avec ces mesures de  $\gamma_S^{sp}$ , des valeurs différentes entre les deux techniques selon l'alumine. Par exemple l'alumine  $\alpha$  GE3D2 a un  $\gamma_S^{sp}$  de  $8 mJ.m^{-2}$  mesurée avec la CGI-CF et de  $14 mJ.m^{-2}$  avec la DVS. Les alumines

cristallographie alumine	nature poudre	CGI-CF			DVS		
		$\pi_e$	$W_a$	$\gamma_S^{sp}$	$\pi_e$	$W_a$	$\gamma_S^{sp}$
alumines $\gamma$	BT25	9	66	12	9	66	14
	SN12	9	66	12	10	67	12
	SN6	9	66	12	10	67	12
	S30CR	9	66	12	10	67	12
	S15CRX	9	66	12	10	67	12
alumines $\alpha$	GEA6	9	66	14	10	67	14
	GEA6lavée	9	66	10	9	66	8
	GE6	8	65	15	10	67	9
	CRA6	8	65	12	11	68	11
	GEA10	10	67	12	11	68	14
	CRA6D500	9	66	12	10	67	12
	GE6D225	8	65	10	8	65	6
	GE3D2	8	65	8	9	66	14

TAB. 10.8: Pression d'étalement  $\pi_e$  ( $mJ.m^{-2}$ ), travail d'adhésion  $W_a$  ( $mJ.m^{-2}$ ) et composante spécifique de l'énergie de surface  $\gamma_S^{sp}$  ( $mJ.m^{-2}$ ) mesurés avec le toluène par la méthode par élution et par DVS sur les alumines  $\gamma$

de faible surface spécifique sont plus sensibles aux erreurs de mesure.

Les valeurs de l'énergie de surface  $\gamma_S$  des différentes alumines sont présentées dans le tableau 10.9. Elles sont obtenues, selon l'équation 3.5, par la somme de la composante dispersive obtenue à l'octane et de la composante spécifique obtenue au toluène. Les valeurs obtenues par CGI-CF et DVS y sont comparées.

Ainsi l'énergie de surface globale des alumines  $\gamma$  est sensiblement la même pour tous les solides en CGI-CF ( $41 mJ.m^{-2}$ ) en tenant compte de l'erreur relative ( $\pm 1$ ) sur les mesures, la même observation peut être faite en DVS. Globalement avec les deux techniques, CGI-CF et DVS, le couple octane/toluène ne voit pas de différence d'énergie entre les différentes alumines  $\gamma$ . A l'échelle du même couple de sondes, de très légères disparités sont observées entre les alumines  $\alpha$ , tout en restant sur des valeurs relativement comparables.

### **La sonde eau**

Si l'on choisit la sonde eau pour mesurer la composante spécifique de l'énergie de surface, celle-ci présente une tension de surface plus élevée ( $72,8 mJ.m^{-2}$ ) que l'énergie de surface des alumines mesurée avec le toluène ( $41 mJ.m^{-2}$ ). On ne peut se permettre de négliger l'angle de contact à l'eau. Il est nécessaire de mesurer cet angle, nous avons choisi d'y accéder par des mesures de montée capillaire.

#### **10.2.2.2 Mesures d'angles de contact**

Des mesures d'angles de contact ont été réalisées en montée capillaire avec le dodécane, le toluène et l'eau sur quelques poudres. Les mesures d'angles sont re-

cristallographie alumine	nature poudre	$\gamma_S \pm 1$	
		CGI-CF	DVS
alumines $\gamma$	BT25	41	42
	SN12	41	42
	SN6	41	42
	S30CR	41	40
	S15CRX	41	42
alumines $\alpha$	GEA6	42	43
	GEA6lavée	40	40
	GE6	42	41
	CRA6	42	43
	GEA10	42	41
	CRA6D500	41	42
	GE6D225	39	38
	GE3D2	38	42

TAB. 10.9: Energie de surface  $\gamma_S$  ( $mJ.m^{-2}$ ) mesurée avec la méthode par élution et la DVS sur les alumines  $\gamma$  et  $\alpha$  avec le couple octane/toluène

groupées dans le tableau 10.10.

cristallographie alumine	nature poudre	angle de contact $\theta$		
		dodécane	toluène	eau
alumines $\gamma$	BT25	12	16	70
	SN6	0	0	45
	S30CR	0	0	86
	S15CRX	0	0	86
alumines $\alpha$	GEA6	0	0	50
	GEA6lavée	0	0	74
	GE6	0	26	75
	CRA6	12	17	52
	CRA6D500	17	29	84
	GE6D225	0	0	62
	GE3D2	0	0	69

TAB. 10.10: Angles de contact mesurés en montée capillaire sur les alumines  $\gamma$  et  $\alpha$  avec le dodécane, le toluène et l'eau

On constate, sur certains solides, des valeurs d'angles de contact différentes de zéro pour le dodécane et le toluène au contraire de ce que l'on pouvait attendre. En effet, pour des solides dont l'énergie de surface  $\gamma_S$  est supérieure à la tension du surface du liquide  $\gamma_L$ , le liquide mouille totalement la surface du solide. Dans le cas de  $\theta \neq 0$ , on peut attribuer ces valeurs à la méthode de mesure utilisée.

On constate également que les angles de contact mesurés avec l'eau sont plus élevés avec des valeurs allant de 50 à 80°.



Nous avons utilisé ces mesures d'angles pour calculer les énergies de surface des solides examinés.

### 10.2.2.3 Calcul d'énergie de surface par CGI et DVS en intégrant les angles de contacts déterminés par montée capillaire

Lors du calcul des énergies de surface mesurées par CGI-CF et DVS, qui reposent sur l'adsorption de vapeurs organiques, on admet que l'angle de contact des molécules sondes à la surface du solide est égal à zéro. Cette hypothèse est validée uniquement dans le cas de liquides totalement mouillants. Dans le cas contraire, la valeur de l'angle de contact doit être prise en compte dans les calculs d'énergie de surface.

#### Calcul d'énergie de surface avec le toluène

Le tableau 10.11 donne les valeurs des  $\gamma_S^d$  et  $\gamma_S^{sp}$  déterminés en CGI-CF et DVS avec le couple octane/toluène en tenant compte de la valeur de l'angle de contact mesuré en montée capillaire (équations 4.13 et 4.29).

cristallographie alumine	nature poudre	CGI			DVS		
		$\gamma_S^d$	$\gamma_S^{sp}$	$\gamma_S$	$\gamma_S^d$	$\gamma_S^{sp}$	$\gamma_S$
alumines $\gamma$	BT25	29	10	39	28	12	40
	SN6	29	12	41	30	12	42
	S30CR	29	12	41	30	17	47
	S15CRX	29	12	41	30	12	42
alumines $\alpha$	GEA6	28	14	42	29	14	43
	GEA6lavée	30	10	40	32	8	40
	GE6	27	9	36	32	4	36
	CRA6	28	10	38	31	10	41
	CRA6D500	28	7	35	29	7	36
	GE6D225	29	10	39	32	6	38
	GE3D2	30	8	38	28	14	42

TAB. 10.11: Valeurs de  $\gamma_S^d$ ,  $\gamma_S^{sp}$  et  $\gamma_S$  ( $mJ.m^{-2}$ ) mesurées par CGI-CF et DVS sur les alumines  $\gamma$  et  $\alpha$  avec le couple octane/toluène en prenant en compte la valeur de l'angle de contact mesuré par montée capillaire

Dans les cas où l'angle de contact est différent de zéro, la prise en compte de l'angle réel abaisse l'énergie de surface comme le montre le tableau 10.12.

#### Calcul d'énergie de surface avec l'eau

Les valeurs d'énergie de surface obtenues en CGI et DVS, pour les trois poudres, BT25, CRA6 et GEA6 avec le couple octane/eau ont également été calculées en tenant compte de la mesure d'angle de contact. Elles sont regroupées dans le tableau 10.13.

cristallographie alumine	nature poudre	$\gamma_s$			
		CGI		DVS	
		$\theta=0$	$\theta$ mesuré	$\theta=0$	$\theta$ mesuré
alumines $\gamma$	BT25	41	39	42	40
	SN6	41	41	42	42
	S30CR	41	41	40	47
	S15CRX	41	41	42	42
alumines $\alpha$	GEA6	42	42	43	43
	GEA6lavée	40	40	40	40
	GE6	42	36	41	36
	CRA6	42	38	43	41
	CRA6D500	41	35	42	36
	GE6D225	39	39	38	38
	GE3D2	38	38	42	42

TAB. 10.12: Valeurs de  $\gamma_s$ , mesurées par CGI-CF et DVS sur les alumines  $\gamma$  et  $\alpha$  avec le couple octane/toluène en prenant  $\theta=0$  ou la valeur réelle de l'angle mesuré par montée capillaire

cristallographie alumine	angle poudre	CGI			DVS		
		$\gamma_s^d$	$\gamma_s^{sp}$	$\gamma_s$	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^{sp}$	$\gamma_s$
alumine $\gamma$	BT25	29	34	63	28	35	63
alumines $\alpha$	CRA6	28	60	88	31	55	86
	GEA6	28	64	92	29	66	95

TAB. 10.13: Energie de surface  $\gamma_s$  ( $mJ.m^{-2}$ ) mesurée avec le couple octane/eau par CGI-CF et DVS sur les alumines  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  CRA6 et GEA6 en tenant compte de l'angle de contact  $\theta$  mesuré par montée capillaire

Les énergies de surface mesurées avec le couple octane/eau montre des différences en fonction de la cristallographie des alumines.

On ne peut écarter encore l'influence de la présence des exogènes. Cela nécessiterait d'étudier l'impact du lavage sur les calculs d'énergie de surface avec l'eau.

La calcination fait augmenter l'énergie de surface en passant de l'alumine  $\gamma$  BT25 aux alumines  $\alpha$  GEA6 et CRA6.

Le tableau 10.14 compare les énergies de surface obtenues en fonction de la nature du couple (octane/toluène et octane/eau) et en fonction de la technique (CGI, DVS). La technique (CGI ou DVS) n'influe pas sur la mesure de l'énergie de surface à l'inverse du couple de sondes utilisé. Le couple octane/eau conduit à des énergies plus élevées que le couple octane/toluène.

cristallographie alumine	nature poudre	CGI		DVS	
		$C_8/\text{tol}$	$C_8/\text{eau}$	$C_8/\text{tol}$	$C_8/\text{eau}$
alumine $\gamma$	BT25	39	63	40	63
aluminés $\alpha$	CRA6	38	88	41	86
	GEA6	42	92	43	95

TAB. 10.14: Energie de surface  $\gamma_S$  ( $\text{mJ.m}^{-2}$ ) mesurée avec les couples octane/toluène ( $C_8/\text{toluène}$ ) et octane/eau ( $C_8/\text{eau}$ ) par CGI-CF et DVS sur les aluminés  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  CRA6 et GEA6 en tenant compte de l'angle de contact  $\theta$  mesuré par montée capillaire

#### 10.2.2.4 Comparaison des énergies de surface mesurées par CGI, DVS et montée capillaire

##### Energie de surface mesurée par montée capillaire

Les angles de contact mesurés par montée capillaire ont également permis la détermination de l'énergie de surface avec le modèle de Van Oss [20]. La sonde apolaire (dodécane) permet le calcul de la composante de Lifshitz - Van der Waals  $\gamma_S^{LW}$  et les deux sondes polaires (toluène et eau) le calcul des composantes accepteur et donneur d'électrons,  $\gamma_S^+$  et  $\gamma_S^-$ , selon l'équation 4.19. La composante acide base,  $\gamma_S^{AB}$ , est ensuite calculée à partir de l'équation 4.18. Les résultats sont regroupés dans le tableau 10.15.

cristallographie	nature	$\gamma_S^{LW}$	$\gamma_S^+$	$\gamma_S^-$	$\gamma_S^{AB}$	$\gamma_S$
aluminés $\gamma$	BT25	25	2	12	10	35
	SN6	25	3	35	21	47
	S30CR	25	3	2	5	30
	S15CRX	25	3	2	5	30
aluminés $\alpha$	GEA6	25	3	29	19	44
	GEA6lavée	25	3	8	10	35
	GE6	25	1	13	7	32
	CRA6	25	2	31	16	41
	CRA6D500	24	1	6	5	29
	GE6D225	25	3	17	14	39
	GE3D2	25	3	11	11	36

TAB. 10.15: Valeurs de  $\gamma_S^{LW}$ ,  $\gamma_S^+$ ,  $\gamma_S^-$ ,  $\gamma_S^{AB}$  et  $\gamma_S$  en  $\text{mJ.m}^{-2}$  calculées pour les aluminés  $\gamma$  et  $\alpha$  avec le dodécane, le toluène et l'eau à partir de résultats de montée capillaire

Les énergies de surface calculées pour les aluminés  $\gamma$  et  $\alpha$ , selon le modèle de Van Oss (équation 4.18), varient en fonction des solides, avec des valeurs allant de 29 à 47  $\text{mJ.m}^{-2}$ , résultant de différences importantes entre les valeurs de  $\gamma_S^-$  mesurant le caractère basique des surfaces. Le dopage des aluminés  $\gamma$  et  $\alpha$  abaisse ce caractère basique puisqu'on passe de 12 à 2  $\text{mJ.m}^{-2}$  dans le cas du dopage des  $\gamma$  et de 29 à

6 mJ.m<sup>-2</sup> dans le cas du dopage des  $\alpha$ .

### Comparaison des énergies de surface mesurées par CGI, DVS et montée capillaire

Le tableau 10.16 présente la comparaison des énergies de surface obtenues par les différentes techniques CGI, DVS et montée capillaire et les différents couples de sondes.

cristallographie alumine	nature poudre	CGI		DVS		montée cap.
		$C_8$ /tol	$C_8$ /eau	$C_8$ /tol	$C_8$ /eau	$C_{12}$ /tol/eau
alumine $\gamma$	BT25	39	63	40	63	35
aluminés $\alpha$	CRA6	38	88	41	86	41
	GEA6	42	92	43	95	44

TAB. 10.16: Energie de surface  $\gamma_S$  (mJ.m<sup>-2</sup>) mesurée avec les couples octane/toluène et octane/eau par CGI-CF et DVS ainsi que par montée capillaire sur les aluminés  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  CRA6 et GEA6 en tenant compte de l'angle de contact  $\theta$  mesuré par montée capillaire

Les mesures d'énergie de surface obtenues par CGI et DVS avec le couple octane/toluène se rapprochent de celles obtenues par montée capillaire alors que celles obtenues par CGI et DVS avec le couple octane/eau sont supérieures.

## 10.2.3 Discussion

### Isothermes de sorption, surfaces spécifiques et indices d'irréversibilité

Les deux méthodes de caractérisation de surface CGI-CF (par élution ou analyse frontale) et DVS apportent des résultats comparables en terme d'isothermes de sorption, les légers écarts qui peuvent être observés sont dûs aux techniques mêmes qui ont chacune leurs erreurs de mesure et leur sensibilité. Il a été montré que le conditionnement à 200°C en CGI ne pouvait expliquer les écarts entre les deux techniques. Des analyses réalisées en DVS sur des aluminés préalablement conditionnés à 200°C ont apporté des résultats identiques à ceux obtenus sur les aluminés non conditionnés.

Les capacités d'adsorption des aluminés étudiées de cristallographie différentes sont directement liées à leurs surfaces spécifiques. Autrement dit, si l'on ramène les isothermes des aluminés  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  GEA6 à une unité de surface, elles se superposent pour l'octane et le toluène, cependant l'écart est diminué mais il demeure pour celles obtenues avec les sondes dioxanne et eau.

Aussi, la capacité d'adsorption des aluminés  $\gamma$  est influencée par le dopage et le lavage de surface avec les trois sondes organiques. Seule la sonde dioxanne est apte à montrer l'influence du dopage sur les isothermes d'adsorption des aluminés  $\alpha$ . Le

dopage diminue les capacités d'adsorption des aluminos  $\gamma$ , à l'inverse il l'augmente pour les aluminos  $\alpha$ . Sur les aluminos  $\alpha$ , la magnésie transparaît en surface, il semble qu'elle soit directement responsable des variations des capacités d'adsorption. Alors que pour les aluminos  $\gamma$ , la magnésie est incorporée dans la maille cristalline, on ne la retrouve donc pas en surface. L'évolution en terme de capacité d'adsorption pour les aluminos  $\gamma$  n'est pas liée à la présence de MgO en surface. Les analyses de diffraction RX ont cependant montré une évolution du paramètre de maille qui semble être la cause des modifications des capacités d'adsorption des aluminos  $\gamma$ .

Les surfaces spécifiques calculées sont sensiblement identiques entre aluminos de même cristallographie, pour une même sonde et les deux méthodes (CGI et DVS), en revanche, les aluminos  $\gamma$  ont des surfaces beaucoup plus élevées que les aluminos  $\alpha$ . Aussi les surfaces mesurées au dioxanne sont comparables à celles obtenues à l'argon, preuve de l'adsorption de cette sonde à plat. Celles mesurées à l'octane et au toluène sont plus élevées du fait de l'orientation des molécules qui s'adsorbent perpendiculairement à la surface du solide, les interactions sonde-sonde sont plus importantes que celles entre solide-sonde. Les interactions dioxanne-solide sont plus fortes que les interactions octane-solide ou toluène-sonde.

L'adsorption irréversible des sondes octane et toluène est très faible à la surface des aluminos alors que celle des sondes dioxanne et eau est plus marquée témoignant, une fois encore, des interactions plus fortes entre le dioxanne ou l'eau et la surface des aluminos. Si l'on ramène les indices d'irréversibilité à une unité de surface, nous constatons que l'adsorption irréversible de l'eau et du dioxanne est plus élevée pour les aluminos  $\alpha$  que pour les aluminos  $\gamma$ . Les observations faites avec l'eau témoignent d'une hydrophilie plus grande pour les aluminos  $\alpha$  que pour les aluminos  $\gamma$ .

### **Energie de surface en adsorption gazeuse**

La comparaison des  $\gamma_S^d$  obtenus en CGI-DI, en CGI-CF et en DVS montre des valeurs plus élevées dans le cas de la CGI-DI (tableau 10.17). La CGI-DI consiste à injecter de faibles quantités de sondes qui n'ont accès qu'aux sites les plus énergétiques, elle n'a alors qu'une vision partielle de la surface du solide. Dans le cas d'un solide de surface hétérogène, le  $\gamma_S^d$  mesuré en DI reflète l'énergie des sites les plus énergétiques. A l'inverse en CGI-CF et en DVS, les  $\gamma_S^d$  mesurés sont obtenus à la monocouche et rendent compte de l'énergie moyenne du solide. La différence de  $\gamma_S^d$  entre les techniques de DI d'une part et de CF, DVS d'autre part, est une preuve du caractère hétérogène, en terme d'énergie de surface, de la surface de ces aluminos.

De plus, la CGI-DI est plus discriminante envers les solides que la CGI-CF et la DVS, elle montre des écarts entre les  $\gamma_S^d$  indiquant l'influence de la cristallographie, du lavage de surface pour les aluminos  $\gamma$  et du dopage en magnésie. Ces différents traitements affectent les sites de haute énergie accessibles par la DI.

### **Energie de surface en adsorption gazeuse et mouillabilité**

La technique de caractérisation (CGI-CF ou DVS) influe peu sur les valeurs d'énergie

cristallographie alumine	nature poudre	CGI-DI	CGI-CF	DVS
		$\gamma_S^d$		
alumines $\gamma$	BT25	80	29	28
	SN12	78	29	30
	SN6	83	29	30
	S30CR	105	29	30
	S15CRX	92	29	30
alumines $\alpha$	GEA6	54	28	29
	GEA6lavée	55	30	32
	GE6	62	27	32
	CRA6	60	28	32
	GEA10	59	30	30
	CRA6D500	64	29	30
	GE6D225	55	29	32
	GE3D2	57	30	28

TAB. 10.17: Valeurs de  $\gamma_S^d$  ( $mJ.m^{-2}$ ) mesurées par CGI-DI, CGI-CF et DVS sur les alumines  $\gamma$  et  $\alpha$

de surface déterminées avec le couple octane/toluène sur les alumines  $\gamma$ . Ces mesures réalisées par adsorption gazeuse se rapprochent de celles obtenues en mouillage par montée capillaire. Les trois techniques présentent de légères disparités pour les alumines  $\alpha$  avec le même couple sans pour autant qu'il y ait de corrélation évidente entre ces énergies et les traitements de surface subis par ces alumines.

Les  $\gamma_S$  mesurés avec le couple octane/eau sont une fois encore sensiblement égaux d'une technique à l'autre (CGI-DVS) mais différent notablement d'une alumines  $\gamma$  à une alumine  $\alpha$ . Aussi la calcination influe sur le  $\gamma_S$  qui passe de 63 à 92 ou 95  $mJ.m^{-2}$  (selon la technique CGI-CF ou DVS) lorsqu'il est mesuré avec le couple octane/eau alors qu'il ne varie que de 3  $mJ.m^{-2}$  avec le couple octane/toluène.

De plus, les énergies mesurées avec le couple octane/eau sont supérieures à celles mesurées avec le couple octane/toluène avec par exemple un  $\gamma_S$  de 63  $mJ.m^{-2}$  avec le premier couple pour l'alumine  $\gamma$  BT25 et de 41  $mJ.m^{-2}$  avec le second. Si la technique influe peu sur les mesures d'énergie de surface dans le cas des alumines, la nature du couple de sondes utilisé modifie grandement ces valeurs. Cette différence peut s'expliquer par le  $\gamma_L^p$  de l'eau (51  $mJ.m^{-2}$ ) élevé comparé à celui du toluène (2, 3  $mJ.m^{-2}$ ). On peut se demander si le toluène, de part son faible  $\gamma_L^p$ , est la sonde la mieux adaptée pour mesurer la composante spécifique de l'énergie de surface des alumines. A l'opposé, on peut penser que l'eau est plus apte à mesurer l'énergie de surface des alumines. Celle-ci présentent des fonctions hydroxyles de part la présence des aluminols, fonctions capables d'interagir plus fortement avec l'eau qu'avec les hydrocarbures. La sonde isopropanol possédant des fonctions hydroxyles mais un  $\gamma_L^p$  plus faible que l'eau aurait pu apporter des éléments de réponse mais il s'avère qu'elle réagit à la surface des alumines.

Notons également que l'énergie de surface mesurée avec le couple octane/eau sur

l'alumine  $\gamma$  ( $63 \text{ mJ.m}^{-2}$ ) est inférieure à la tension de surface de l'eau ( $72,8 \text{ mJ.m}^{-2}$ ), ce qui est en contradiction avec les hypothèses de l'équation 4.14. La validité du modèle choisi pour calculer l'énergie de surface est discutable avec des valeurs d'angles de contact mesurées en montée capillaire. D'autres mesures d'angles de contact ont été réalisées sur l'alumine  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  GEA6 avec la méthode de la goutte posée avec les liquides toluène et eau. Le tableau 10.18 présente la comparaison des valeurs des angles de contact obtenues par les deux techniques.

méthode de mesure	goutte posée		montée capillaire	
alumine	BT25	GEA6	BT25	GEA6
$\theta$ toluène	21	18	16	0
$\theta$ eau	10	16	70	50

TAB. 10.18: Valeurs d'angles de contact mesurées avec le toluène et l'eau

Les angles de contact obtenus par la méthode de la goutte posée sont bien inférieurs à ceux obtenus par montée capillaire dans le cas de l'eau et comparables dans le cas du toluène. En considérant ces nouvelles valeurs obtenues avec l'eau, les énergies de surface des alumines BT25 et GEA6 ont été recalculées (tableau 10.19).

méthode de mesure	goutte posée		montée capillaire	
alumine	BT25	GEA6	BT25	GEA6
$\gamma_s$ octane/eau	118	121	63	95

TAB. 10.19: Valeurs d'énergie de surface mesurées avec le couple octane/eau en tenant compte de l'angle de contact mesuré par la goutte posée ou la montée capillaire

Les nouvelles valeurs d'énergie de surface obtenues sont supérieures à la tension de surface de l'eau, l'eau peut être considérée comme un liquide mouillant pour les alumines auxquelles s'applique l'équation 4.14. En conclusion, seuls les angles de contact mesurés par la méthode de la goutte posée sont appropriés pour le calcul de l'énergie de surface de ces alumines avec le modèle de Kaelble dans le cas de l'eau.

Suite au calcul des énergies de surface des différentes alumines, les isothermes de désorption des différentes sondes ont été exploitées en vue du tracé des fonctions de distribution en énergie des sites.

## 10.3 Fonctions de distribution

Dans toute cette étude, trois sondes ont été examinées : l'octane, le toluène et le dioxanne.

La comparaison des fonctions de distribution des alumines  $\gamma$  et  $\alpha$  obtenues avec les différentes sondes, avec des fonctions de distribution théoriques de surfaces homogènes, permet le calcul des indices d'hétérogénéité  $I_{hetero}$  (équation 6.32) regroupés dans le tableau 10.20.

cristallographie alumine	nature poudre	Indice d'hétérogénéité $I_{hetero}$		
		octane	toluène	dioxanne
alumines $\gamma$	BT25	26	32	41
	SN12	29	33	45
	SN6	25	25	30
	S30CR	15	20	48
	S15CRX	21	26	34
alumines $\alpha$	GEA6	13	18	37
	GEA6lavée	33	21	44
	GE6	15	16	44
	CRA6	18	20	43
	GEA10	43	19	24
	CRA6D500	32	32	55
	GE6D225	21	18	37
	GE3D2	31	28	46

TAB. 10.20: Indices d'hétérogénéité, en pourcentage, pour les alumines  $\gamma$  et  $\alpha$  avec les sondes octane, toluène et dioxanne

### 10.3.1 Influence de la nature de l'alumine sur leur hétérogénéité de surface

La figure 10.13 représente l'influence de la cristallographie sur les fonctions de distribution des alumines  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  GEA6.

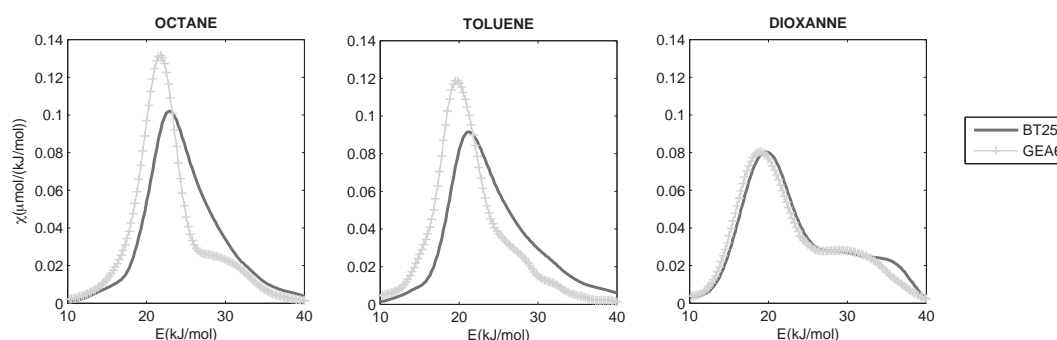


FIG. 10.13: Influence de la cristallographie sur les fonctions de distribution en énergie des sites des alumines  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  GEA6

Les fonctions de distribution diffèrent d'une alumine  $\gamma$  à une alumine  $\alpha$  et ce quelque soit la sonde utilisée. Cela est également montré par les indices d'hétérogénéité. L'alumine  $\gamma$  présente une hétérogénéité de surface plus élevée que l'alumine  $\alpha$  ( $I_{hetero}$  de 26% pour la sonde octane ou 32% au toluène avec l'alumine  $\gamma$  BT25, à comparer avec 13% à l'octane ou 18 % au toluène avec l'alumine  $\alpha$  GEA6).

L'impact des exogènes sur l'hétérogénéité de surface des alumines  $\gamma$  (S30CR et S15CRX) et  $\alpha$  (GEA6 et GEA6lavée) est mis en évidence par les figures 10.14 et



10.15. Rappelons que l'alumine  $\gamma$  S15CRX a subi un lavage de surface par rapport à l'alumine  $\gamma$  S30CR, il en est de même pour l'alumine  $\alpha$  GEA6lavée par rapport à l'alumine  $\alpha$  GEA6.

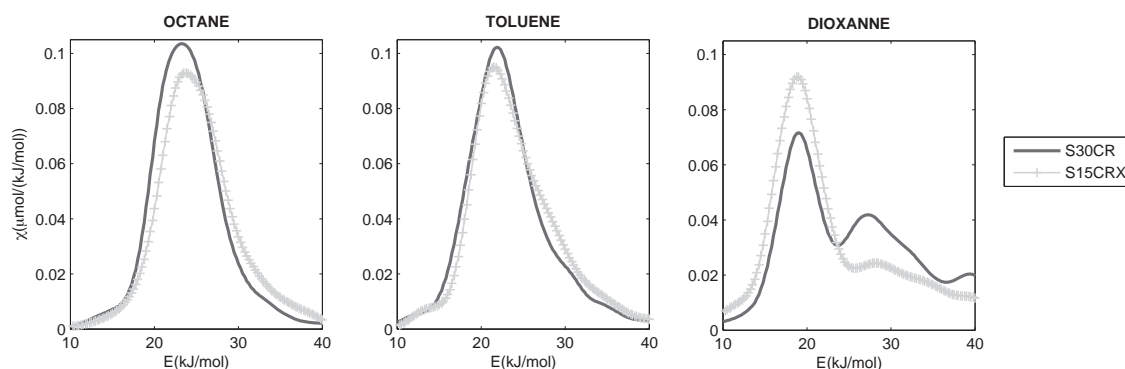


FIG. 10.14: Influence du lavage de surface sur les fonctions de distribution en énergie des sites des alumines  $\gamma$  S30CR et S15CRX

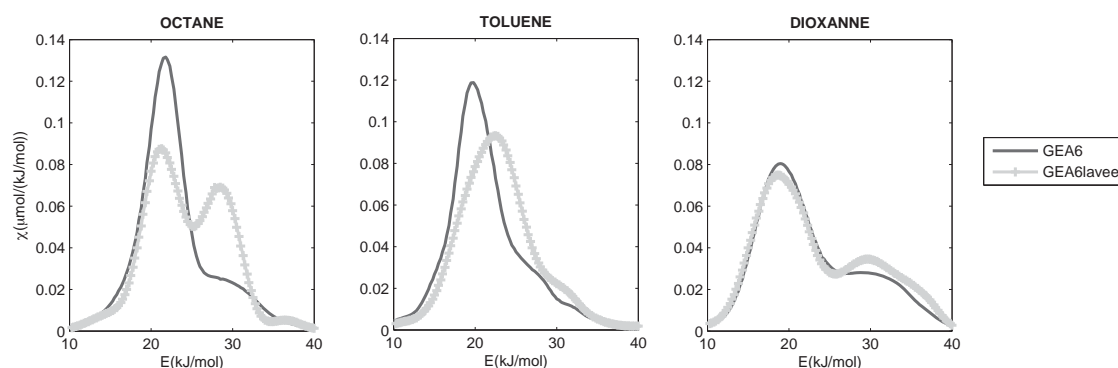


FIG. 10.15: Influence du lavage de surface sur les fonctions de distribution en énergie des sites des alumines  $\alpha$  GEA6 et GEA6lavée

Le lavage des alumines  $\gamma$  montre des fonctions de distribution quasi superposables aux fonctions obtenues avec le solide avant lavage et ce avec les sondes octane et toluène. La sonde dioxanne est, quant à elle, plus sensible au lavage, elle montre la disparition des sites de haute énergie lors du lavage avec une diminution de l'intensité du pic à 28  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et un  $I_{hetero}$  qui diminue avec le lavage en passant de 48% pour la S30CR à 34% pour la S15CRX. Cette sonde étant basique, elle témoigne de la disparition des sites acides de la surface.

Quant aux alumines  $\alpha$ , les trois sondes octane, toluène et dioxanne sont sensibles au lavage. Avec la sonde octane, la fonction de distribution avant lavage présente un pic principal centré sur 22  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et un épaulement vers 30  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Le lavage fait apparaître un pic de haute intensité à 30  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , que l'on devinait avant lavage. L'octane, sonde apolaire, n'est pas sensible à la fonctionnalité de la surface mais plutôt à sa morphologie. Le lavage découvre des sites de haute énergie, masqués par les ions alcalins, qui pourraient être liés à des sites d'insertion. La variation de  $I_{hetero}$  est la plus grande pour l'octane qui reflète le mieux l'effet du lavage (avec des valeurs

de 13% et 33% respectivement avant et après lavage). La sonde dioxanne témoigne aussi, mais dans une moindre mesure, de l'augmentation de la quantité des sites acides de haute énergie, centrés sur  $30 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , lors du lavage. Quant au toluène, suite au lavage, sa fonction de distribution reste monomodale mais s'élargit et son  $I_{hetero}$  augmente légèrement.

L'influence de la taille des cristallites sur les fonctions de distribution des aluminés  $\alpha$  GEA6 et GE6 est présentée sur la figure 10.16.

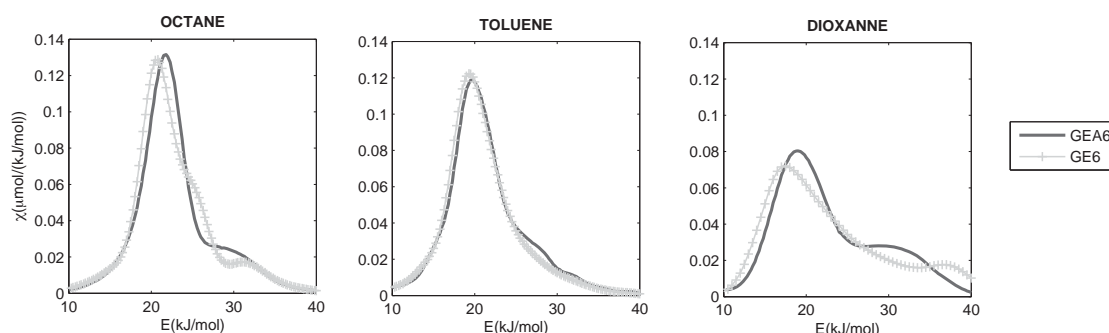


FIG. 10.16: Influence de la taille des cristallites sur les fonctions de distribution en énergie des sites des aluminés  $\alpha$  GEA6 et GE6

L'effet de la taille des cristallites sur les fonctions de distribution est peu notable quelque soit la sonde, les fonctions de distribution des deux aluminés  $\alpha$  GEA6 et GE6 sont quasi superposables et les  $I_{hetero}$  varient peu quelque soit la sonde.

### 10.3.2 Influence des traitements subis par les aluminés (dopage, broyage, traitement thermique)

La figure 10.17 représente l'influence du dopage en magnésie sur les aluminés  $\gamma$ . Il faut noter que les aluminés  $\gamma$  BT25, SN12, SN6, S30CR et S15CRX diffèrent par le dopage en magnésie en partant de la structure spinelle lacunaire pour l'alumine  $\gamma$  BT25 en allant jusqu'à la structure spinelle pleine pour l'alumine  $\gamma$  S30CR.

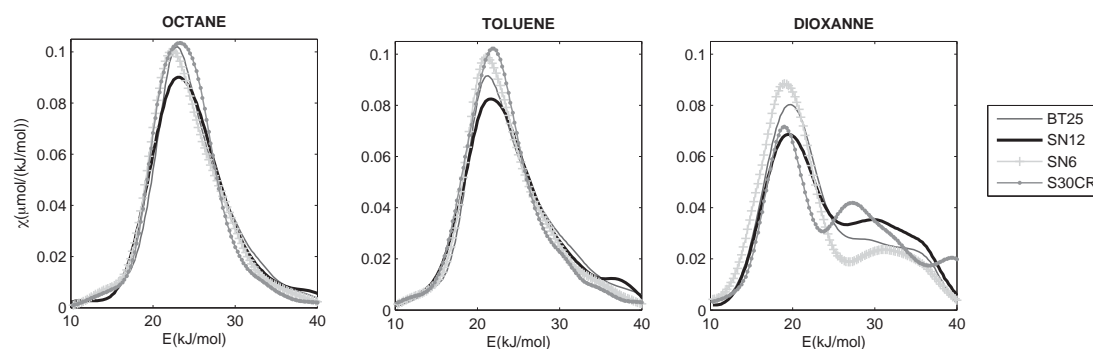


FIG. 10.17: Influence du dopage sur les fonctions de distribution en énergie des sites des aluminés  $\gamma$

L'effet du dopage en magnésie sur les fonctions de distribution des aluminés  $\gamma$  n'est pas visible avec les sondes octane et toluène. Seul le dioxanne montre une différence notable entre l'alumine BT25 et l'alumine S30CR. La figure 10.18 témoigne de ce résultat.

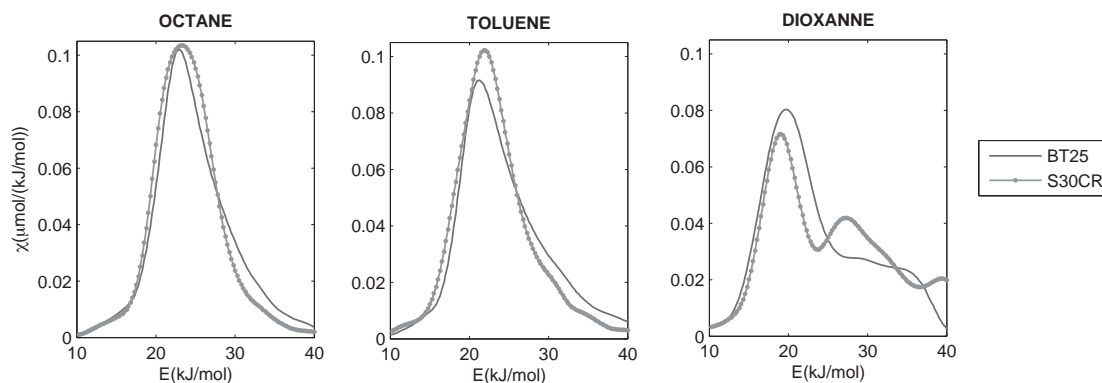


FIG. 10.18: Influence du dopage en magnésie sur les fonctions de distribution en énergie des sites des deux aluminés  $\gamma$  BT25 et S30CR

L'intensité ainsi que la largeur du pic centré sur  $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour l'alumine  $\gamma$  BT25 diminue au profit de l'apparition d'un pic à  $28 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  sur l'alumine S30CR. Cette observation montre que le dopage en MgO fait apparaître des sites acides de haute énergie.

Quant à l'influence du dopage dans le cas des aluminés  $\alpha$ , il est mis en évidence sur les figures 10.19 et 10.20.

Le dopage des aluminés  $\alpha$  peut avoir lieu à différentes étapes du procédé de fabrication de celles-ci. L'alumine CRA6D500 est obtenue par cobroyage de l'alumine CRA6 et de MgO alors que les aluminés GE6D225 et GE3D2 sont obtenues par ajout de  $\text{MgSO}_4$  à l'alun d'aluminium et d'ammonium.

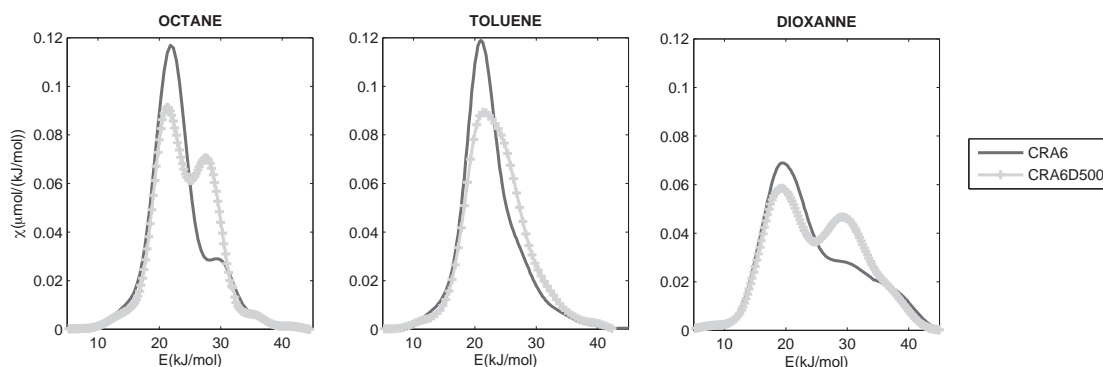


FIG. 10.19: Influence du dopage en magnésie sur les fonctions de distribution en énergie des sites des aluminés  $\alpha$  CRA6 et CRA6D500

Quelque soit le stade du dopage dans le procédé de fabrication des aluminés  $\alpha$ , on voit apparaître des seconds pics centrés sur  $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  avec à la fois les sondes octane et dioxanne qui témoignent respectivement de l'augmentation des sites d'insertion et des sites acides avec le dopage en magnésie. L'apparition de ce deuxième

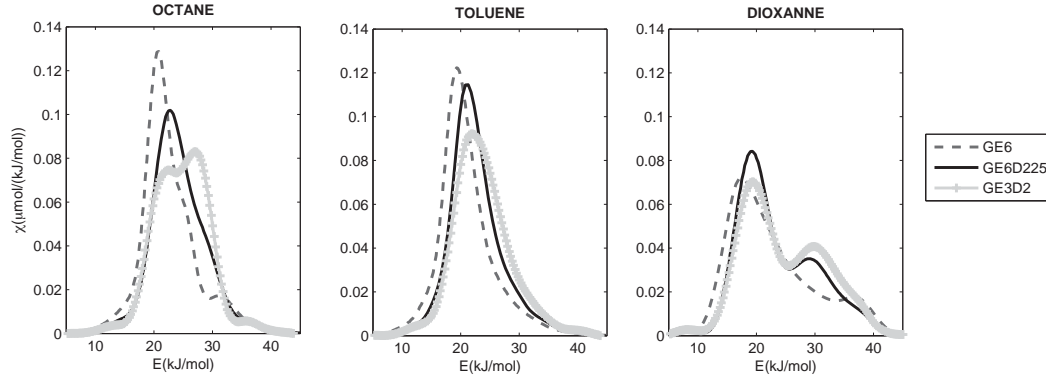


FIG. 10.20: Influence du dopage sur les fonctions de distribution en énergie des sites des aluminés  $\alpha$  GE6, GE6D225 et GE3D2

pic dans les hautes énergies s'accompagne d'une diminution de l'intensité du pic de basse énergie. Avec la sonde toluène, les fonctions de distribution des aluminés non dopés et dopés sont monomodales mais elles diminuent d'intensité et s'élargissent légèrement avec le dopage. Pour les trois sondes,  $I_{hetero}$  augmente avec le dopage quelque soit l'étape du dopage.

L'influence du broyage (CRA6 et GEA6) et d'un traitement thermique (GEA6 et GEA10) sur l'hétérogénéité des aluminés  $\alpha$  est montré sur les figures 10.21 et 10.22. L'alumine CRA6 provient de l'alumine  $\alpha$  GEA6 qui est broyée sous jet d'air et les aluminés GEA6 et GEA10 sont des aluminés  $\alpha$  obtenues à partir d'une alumine  $\gamma$  calcinée à deux températures différentes. L'alumine GEA6 est obtenue à une température de calcination supérieure à la GEA10.

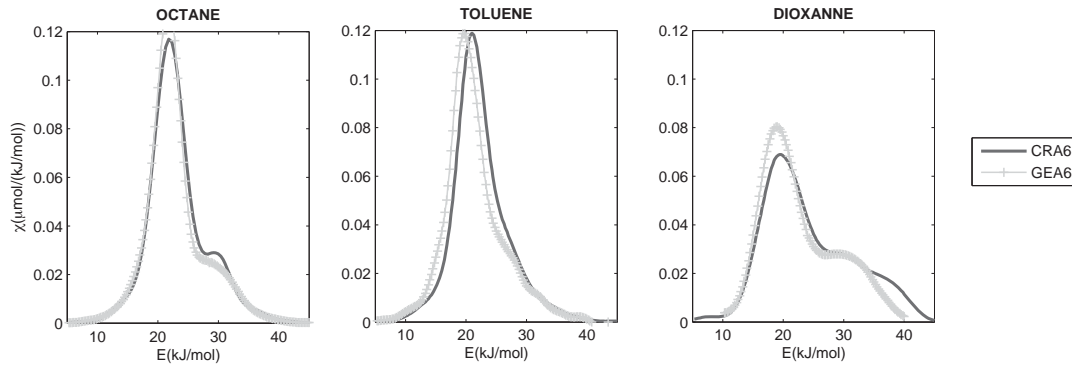


FIG. 10.21: Influence du broyage sur les fonctions de distribution en énergie des sites des aluminés  $\alpha$  CRA6 et GEA6

Le broyage ne semble pas influencer l'hétérogénéité de surface des aluminés  $\alpha$  avec des fonctions de distribution quasi superposables et des  $I_{hetero}$  qui varient peu.

Le traitement thermique des aluminés  $\alpha$  modifie leur hétérogénéité de surface, les sondes octane et dioxane y sont particulièrement sensibles. On observe un pic bien marqué centré sur 30 kJ.mol<sup>-1</sup> qui se transforme en un épaulement dans les hautes énergies, avec l'octane et le dioxane, lorsque la température de calcination

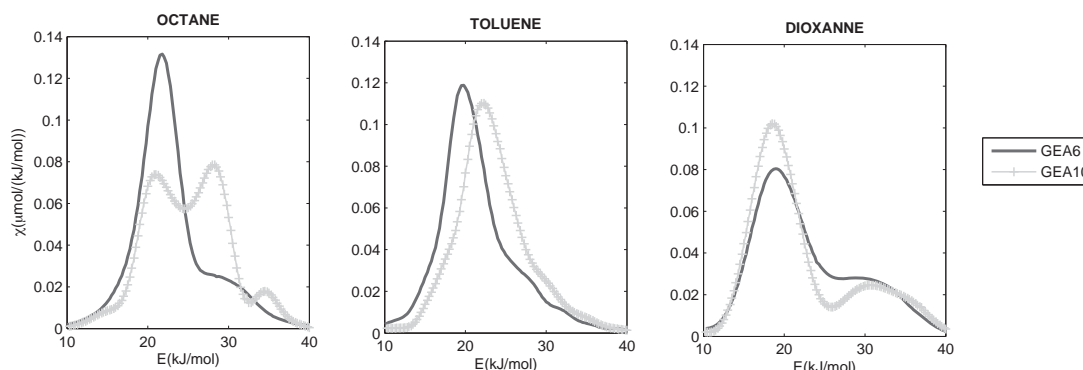


FIG. 10.22: Influence du traitement thermique sur les fonctions de distribution en énergie des sites des aluminés  $\alpha$  GEA6 et GEA10

augmente. L'octane et le dioxanne témoignent respectivement de la disparition de sites d'insertion et de sites acides avec la calcination. Ce résultat est appuyé par l' $I_{hetero}$  qui est de 43% avec l'octane pour l'alumine  $\alpha$  GEA10 à comparer avec 13% pour l'alumine  $\alpha$  GEA6. L' $I_{hetero}$  obtenu avec la sonde octane diminue lorsque la température de calcination augmente. Le traitement thermique a pour effet de faire grossir les cristallites d'alumine  $\alpha$  par un phénomène assimilable à du frittage, mais qui du fait de l'éloignement naturel des cristallites entre elles, est assez vite limité à une consommation des plus petites particules par les plus grosses à proximité. Le résultat de cette "phagocytose" cristalline est l'augmentation de taille des pores et une baisse de surface spécifique. L'hétérogénéité de surface mesurée avec l'octane n'est pas liée à la porosité.

Les fonctions de distribution obtenues avec le toluène sur ces deux aluminés ont la même allure excepté un décalage de leur pic vers de plus hautes énergies avec le traitement thermique.

L'exploitation des isothermes de désorption des différentes sondes sur les aluminés  $\gamma$  et  $\alpha$  a permis également le calcul des constantes BET  $C_{BET}$  regroupées dans le tableau 10.21. Rappelons que cette constante traduit l'affinité d'une surface pour une sonde.

L'observation des constantes BET fait ressortir des valeurs plus élevées avec le toluène qu'avec l'octane et le dioxanne. Ce résultat est inattendu au regard de la faible sensibilité de la sonde toluène aux différents traitements subis par les aluminés. La seule explication que l'on peut apporter est la forte polarisabilité de la molécule de toluène due à la présence des électrons  $\pi$ .

### 10.3.3 Discussion

D'une manière générale, la sonde dioxanne est particulièrement sensible aux modifications de surface des aluminés  $\gamma$ . Contrairement à l'octane et au toluène avec lesquels nous observons des fonctions de distribution monomodales, la sonde dioxanne voit des fonctions bimodales et des variations de l'hétérogénéité de surface de ces aluminés avec le lavage de surface et le dopage en magnésie. Lors du lavage, la sonde

cristallographie alumine	nature poudre	constante BET $C_{BET}$		
		octane	toluène	dioxanne
alumines $\gamma$	BT25	16	29	11
	SN12	11	18	13
	SN6	10	16	8
	S30CR	10	18	13
	S15CRX	14	18	8
alumines $\alpha$	GEA6	7	8	9
	GEA6lavée	9	12	10
	GE6	6	7	7
	CRA6	7	12	11
	GEA10	10	17	7
	CRA6D500	9	24	14
	GE6D225	11	13	11
	GE3D2	12	26	13

TAB. 10.21: Valeurs des constantes BET  $C_{BET}$  des alumines  $\gamma$  et  $\alpha$  mesurées avec différentes sondes organiques

dioxanne témoigne de la disparition des sites acides, inversement lors du dopage ceux-ci augmentent lorsqu'on passe de la structure spinelle lacunaire (BT25) à la structure spinelle pleine (S30CR). Cette augmentation des sites de haute énergie est confortée par l'augmentation des indices d'irréversibilité  $I_{irr}$  qui donnent accès à une estimation de la proportion des sites de haute énergie (0,1 pour l'alumine BT25 à 0,4 pour l'alumine S30CR). L'évolution des paramètres de maille lors des analyses par diffraction des rayons X montre également une modification de la structure malgré l'absence de magnésie en surface.

Pour les alumines  $\alpha$ , les sondes octane et dioxanne sont les plus à même pour sonder la surface de ces solides et montrent des variations des fonctions de distribution avec le lavage de surface, le dopage en magnésie et le traitement thermique. Le toluène, encore une fois, semble mal adapté pour suivre l'hétérogénéité de surface de ces solides. Le lavage fait apparaître des sites d'insertion et des sites acides vus respectivement par l'octane et le dioxanne. Rappelons qu'avec les alumines  $\gamma$ , le lavage avait plutôt tendance à faire disparaître des sites acides de haute énergie. Quant au dopage, quelque soit son étape dans le procédé, il modifie également l'hétérogénéité de surface en augmentant le nombre de sites d'insertion et de sites acides. Si on regarde la quantité de MgO introduite en amont du procédé à l'alun, elle influe sur l'intensité du pic de haute énergie (30 kJ.mol<sup>-1</sup>) qui augmente parallèlement à la quantité de MgO ajoutée. L'incorporation de la magnésie par cobroyage augmente en plus grande proportion le pic de haute énergie par rapport à son incorporation au stade alun. Dans le premier cas, les particules de MgO et d'alumine sont côte à côte, dans le deuxième la magnésie migre en surface du cristal d'alumine. Pour terminer, l'augmentation de la température de calcination (passage de l'alumine GEA10 à GEA6) influe sur la morphologie de la surface. A l'octane, le pic très intense à 30 kJ.mol<sup>-1</sup>, sur l'alumine GEA10, laisse place à un épaulement, sur l'alumine GEA6

obtenue à une température de calcination plus élevée. Cela témoigne de la diminution du nombre de sites d'insertion vus par cette sonde. Ce traitement thermique a également tendance à faire disparaître des sites acides de haute énergie vus par le dioxanne. Cette diminution de l'hétérogénéité de surface est en accord avec un lissage de celle-ci par calcination.

Après s'être intéressé aux énergies de surface et à l'hétérogénéité de surface des alumines par CGI-CF, voyons maintenant l'influence d'un paramètre important, l'humidité, dans l'étude des solides divisés. Des analyses en DI et CF, en présence d'un gaz vecteur humide, font l'objet de la partie suivante.





## Sixième partie

### Influence de l'humidité relative sur les propriétés de surface des alumine par CGI



# Chapitre 11

## Etat de l'art sur les travaux d'adsorption de vapeur d'eau en CGI

De nombreuses études ont été menées en CGI et notamment en CGI-DI pour montrer l'influence de l'humidité sur les propriétés de surface de composés organiques ou de solides minéraux.

Thielmann et al. [60] ont montré que la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du maltose diminue lorsque l'humidité relative augmente, comme le montrent les résultats présentés dans le tableau 11.1.

pourcentage d'humidité	$T_g$ (en Kelvin)
0	361,6
5	348,6
10	338,8
15	332,5

TAB. 11.1: Températures de transition vitreuse du maltose en fonction de l'humidité

D'autres auteurs se sont intéressés à l'évolution de la composante dispersive de l'énergie de surface en fonction de l'humidité relative. Newell et al. [61] ont, pour la première fois, déterminé les effets de l'adsorption d'eau sur un lactose 100% amorphe (A) et un lactose cristallisé (B) qui contient 1% d'amorphe mais dont l'énergie de surface à 0% d'humidité est comparable à celle d'un lactose amorphe. Les résultats obtenus pour les deux lactoses sont regroupés dans le tableau 11.2.

Les valeurs de  $\gamma_S^d$  diminuent pour les deux lactoses, lorsque l'humidité relative augmente, pour atteindre une valeur d'énergie correspondant à celle d'un lactose cristallin monohydraté. Cela montre que la surface des lactoses étudiés a changé tendant vers une surface comparable à celle d'un lactose parfaitement cristallisé même si cette dernière ne l'est pas. Le lactose amorphe a été aussi étudié en présence d'humidité dans d'autres travaux de CGI et également de sorption dynamique de vapeur [62].

produit	pourcentage d'humidité	$\gamma_S^d$ ( $mJ.m^{-2}$ )
lactose A	0%	36
	40%	31,3
lactose B	0%	40,8
	40%	32,5

TAB. 11.2: Composantes dispersives de l'énergie de surface ( $\gamma_S^d$ ) de deux lactoses à 0% et 40% d'humidité relative

Voelkel et al. [63] se sont également intéressés à la variation de la composante dispersive de l'énergie de surface ( $\gamma_S^d$ ) en fonction de l'humidité mais dans un domaine d'application différent. Ils ont examiné des composés abrasifs et en particulier les charges minérales qui entrent dans leur composition telles que la pyrite ( $FeS_2$ ), l'oxyde de fer rouge, la cryolithe ( $Na_3AlF_6$ ),... Ces produits ont été exposés à différentes températures et différents pourcentages d'humidité (30, 60 et 90%). Les valeurs de  $\gamma_S^d$  obtenues à une humidité relative de 90% diffèrent de celles obtenues à 30 et 60%, qui elles mêmes sont identiques à celle obtenue à 0% d'humidité. Cela montre que les propriétés de surface des charges minérales varient seulement lorsqu'elles sont exposées à un tel pourcentage d'humidité. Les auteurs émettent l'hypothèse qu'à ce pourcentage d'humidité élevé, une adsorption plus significative des molécules d'eau à la surface des charges minérales peut bloquer leurs sites actifs de surface.

Beaucoup d'auteurs se sont intéressés aux produits agroalimentaires [64, 65, 66] et notamment Boutboul et al. [67] qui ont suivi par CGI-DI l'influence de l'eau sur les interactions entre la farine de maïs et certains arômes. Ils ont pour cela déterminé les volumes de rétention spécifiques de certaines sondes telles que le 1-hexanol, l'octanal, le 2-hexanol, le d-limonène sur la farine de maïs. En général, les volumes de rétention spécifiques obtenus sont plus élevés en présence d'humidité et cela est d'autant plus marqué pour les composés qui étaient déjà très retenus en voie sèche. L'adsorption d'eau augmente l'activité de surface de la farine, malgré la formation de ponts hydrogène, et donc les possibilités d'adsorption. On peut penser qu'il y a gonflement de l'amidon et dissolution de la sonde dans la masse.

L'influence de l'humidité sur les propriétés de surface a également été étudiée dans le domaine des produits pharmaceutiques. Sunkersett et al. [68] ont observé que les composantes dispersives de l'énergie de surface ( $\gamma_S^d$ ) de la carbamazépine et du paracatamol ne varient pas quand l'humidité relative augmente. En revanche les composantes spécifiques de l'enthalpie libre d'adsorption ( $\Delta G_a^{sp}$ ), mesurées avec des sondes polaires, peuvent rester constante ou diminuer avec l'humidité en fonction du produit et de la sonde. Une augmentation de l'humidité relative peut donc engendrer une diminution de l'énergie de surface de la poudre. Les molécules d'eau s'adsorbent sur les mêmes sites que les sondes polaires, diminuant ainsi les interactions entre ces sondes et la surface du produit.

Différents travaux en CGI-CF ont montré que l'adsorption de molécules d'eau à la

surface de solides modifient leurs propriétés de surface et notamment l'hétérogénéité de leur surface.

Balard et Saada [55, 56] ont étudié l'influence de l'eau adsorbée sur deux argiles, l'illite et la kaolinite, en fonction du pourcentage d'humidité. Pour cela ils ont suivi l'évolution des fonctions de distribution des sites d'adsorption, calculées à partir des isothermes de désorption, pour les sondes polaires propan-2-ol et pyridine en voie sèche et pour deux pourcentages d'humidité. La figure 11.1 regroupe les différentes fonctions de distribution données en voie sèche et à différentes températures du saturateur : 0 et 28°C. Les pourcentages d'humidité correspondant sont donnés dans le tableau 11.3.

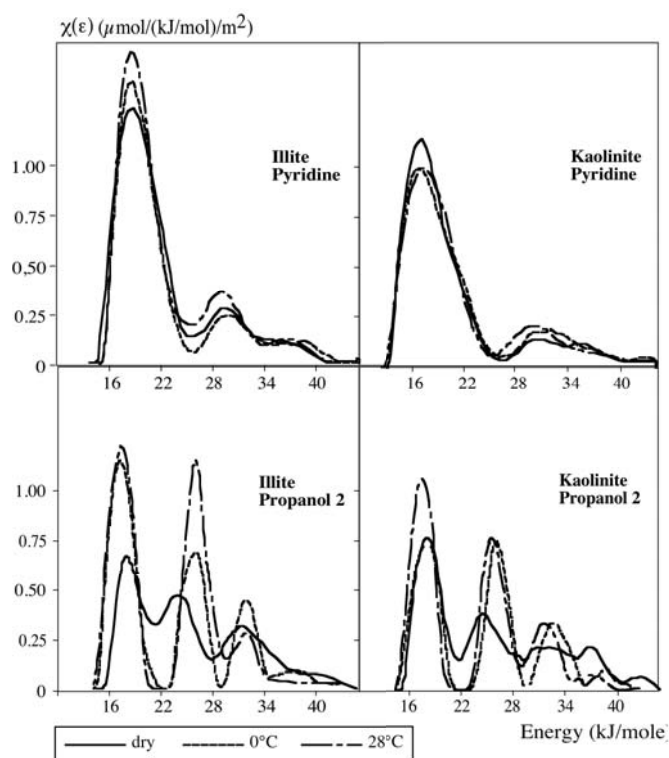


FIG. 11.1: Fonctions de distribution de l'illite et la kaolinite obtenues pour différents pourcentages d'humidité avec les sondes pyridine et propan-2-ol

La première observation montre que l'eau diminue les interactions entre le propan-2-ol et les deux argiles. Pour les deux produits, l'humidité a tendance à masquer les sites de plus haute énergie laissant ainsi les sites de moins haute énergie plus accessibles aux molécules sondes (diminution de la largeur des pics principaux s'accompagnant d'une augmentation de leur intensité). Ces phénomènes, qui apparaissent sur les fonctions de distribution de la kaolinite, sont beaucoup plus marqués pour l'illite. L'eau adsorbée provoque une disparition totale des sites de haute énergie de l'illite alors qu'elle atténue simplement ceux de la kaolinite. A l'inverse, les fonctions de distribution obtenues avec la pyridine ne changent pas significativement avec l'humidité relative sur les deux argiles.

Le propan-2-ol apparait incapable de déplacer totalement l'eau à la surface des illites

(qui ont deux faces basales Si-O-Si) alors que cette sonde déplace l'eau de la surface des kaolinites (possibilité de formation de liaisons énergétiques avec les groupements aluminols).

La pyridine quant à elle, possède un fort caractère basique et peut se substituer à l'eau adsorbée sur les sites acides des deux familles d'argiles étudiées dans ce travail. Cette interprétation a été supportée par les calculs de constante BET ( $C_{BET}$ ), pour les deux sondes et sur les deux produits, en l'absence et en présence d'humidité. Les valeurs de  $C_{BET}$  restent élevées sur les deux solides avec la pyridine quelque soit l'humidité. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 11.3.

Echantillon	sonde	pourcentage d'humidité	température du saturateur	$C_{BET}$
Illite	pyridine	0%	sec	35
		30%	0°C	28
		40%	28°C	32
Kaolinite	pyridine	0%	sec	24
		25%	0°C	22
		40%	28°C	23
Illite	propan-2-ol	0%	sec	55
		55%	0°C	35
		75%	28°C	24
Kaolinite	propan-2-ol	0%	sec	27
		45%	0°C	37
		75%	28°C	26

TAB. 11.3: Constantes BET mesurées à partir des isothermes de désorption de la pyridine et du propan-2-ol sur l'Illite et la Kaolinite

Brendlé et al. [54] ont examiné l'influence de molécules d'eau adsorbées sur une silice lors de l'adsorption de dichlorométhane. Pour cela ils ont analysé en CGI-CF des silices sur lesquelles ils ont envoyé un gaz vecteur plus ou moins chargé en humidité et ils ont utilisé la sonde dichlorométhane. Ces analyses ont permis le tracé d'isothermes de désorption du dichlorométhane aux différents pourcentages d'humidité et par la suite le calcul des constantes BET présentées dans le tableau 11.4 et le tracé des fonctions de distribution présentées sur la figure 11.2.

pourcentage d'humidité	$C_{BET}$
0	7,7
45	5,3
56	4,8
75	5,1

TAB. 11.4: Constantes BET mesurées à partir des isothermes de désorption du dichlorométhane sur la silice

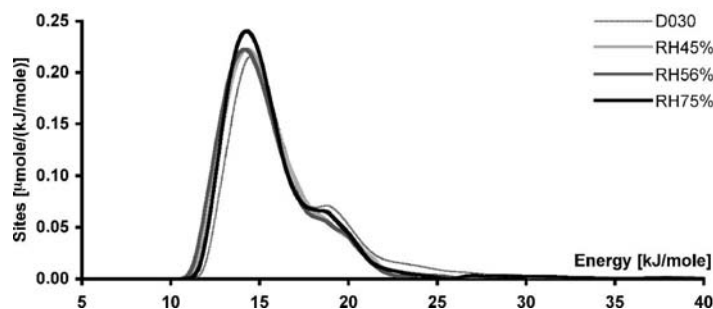


FIG. 11.2: Fonctions de distribution d'une silice pour différents pourcentages d'humidité

Les valeurs de constante BET diminuent progressivement lorsque le pourcentage d'humidité augmente. L'observation des fonctions de distribution du dichlorométhane en fonction de l'humidité permet de suivre l'influence de l'eau sur l'hétérogénéité de surface. Ces fonctions présentent deux familles de sites d'énergies (à 15 et 19  $\text{kJ.mol}^{-1}$ ), leur forme reste inchangée avec la présence d'humidité. Les auteurs supposent que le dichlorométhane, sonde acide et hydrophobe, ne réagit pas avec les groupements hydroxyles de surface.

Après avoir abordé ces travaux sur l'influence de l'humidité sur les propriétés de surfaces de certains solides minéraux ou organiques, voyons maintenant comment la chromatographie gazeuse inverse nous a permis de suivre l'évolution de l'énergie et de l'hétérogénéité de surface d'une alumine  $\gamma$  BT25 et d'une alumine  $\alpha$  CRA6.





# Chapitre 12

## Influence de l'humidité relative sur l'énergie et l'hétérogénéité de surface des aluminés

### 12.1 Influence de l'eau sur l'énergie de surface des aluminés $\gamma$ BT25 et $\alpha$ CRA6

#### 12.1.1 Mesures réalisées en CGI-DI

L'influence de l'adsorption de molécules d'eau sur la composante dispersive de l'énergie de surface, l'indice de morphologie et le paramètre d'interaction spécifique a été suivie par CGI-DI sur deux aluminés  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  CRA6.

L'injection de sondes alcanes linéaires permet de calculer la composante dispersive de l'énergie de surface avec le tracé de la droite des alcanes et l'équation de Dorris Gray 5.17 et l'injection de la sonde polaire dichlorométhane permet le calcul du paramètre d'interaction spécifique  $I_{sp}$  (figure 5.5). Les valeurs obtenues sur les aluminés  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  CRA6 sont regroupées dans le tableau 12.1

poudre étudiée	humidité relative gaz vecteur	$P/P_0$	$\gamma_S^d$ ( $mJ.m^{-2}$ )	$I_{sp}$ dichlorométhane ( $kJ.mol^{-1}$ )
alumine $\gamma$ BT25	0%	0	59	14
	11%	0,11	42	12
	28%	0,28	35	10
alumine $\alpha$ CRA6	0%	0	52	11
	11%	0,11	45	9
	26%	0,26	30	7

TAB. 12.1: Composante dispersive de l'énergie de surface et paramètre d'interaction spécifique, mesurés par CGI-DI sur les aluminés  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  CRA6

L'adsorption d'eau à la surface des deux aluminés  $\gamma$  et  $\alpha$  provoque une nette diminution des valeurs de  $\gamma_S^d$  lorsque le pourcentage d'humidité du gaz vecteur aug-

mente. L'eau adsorbée masque des sites de haute énergie gênant la rétention des sondes alcanes comme ont pu l'observer Newell et al. [61] sur deux lactoses ainsi que Saada [56] sur l'illite et la kaolinite.

La même observation est faite avec l' $I_{sp}$  qu'avec le  $\gamma_s^d$ , à savoir une diminution de ce paramètre avec l'augmentation de l'humidité. Pour l'alumine  $\gamma$  BT25, il passe de 14 à 10 kJ.mol<sup>-1</sup> et pour l'alumine  $\alpha$  CRA6 de 11 à 7 kJ.mol<sup>-1</sup> pour une variation de  $P/P_0$  de 0 à environ 0,3. L'eau masque donc également des sites d'adsorption polaires.

L'injection des sondes alcanes cycliques et ramifiés est utile pour étudier la morphologie de surface des solides. Les figures 12.1 et 12.2 présentent  $RT\ln(V_n)$  en fonction de  $\chi_T$  pour les alcanes linéaires, ramifiés et cycliques pour deux alumines BT25 et CRA6 mesurés en CGI-DI aux trois pourcentages d'humidité.

L'indice de morphologie selon Balard et al.  $I_m(\chi_T)$  a été calculé à partir de l'écart  $-\Delta G_a^M$  à la droite des alcanes (cf figures 12.1 et 12.2). Les valeurs obtenues pour les alumines BT25 et CRA6 sont regroupées dans les tableaux 12.2 et 12.3.

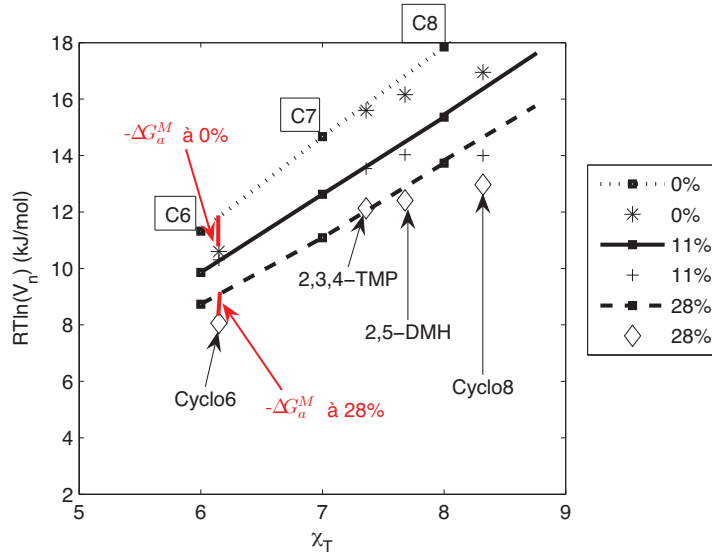


FIG. 12.1: Variation de  $RT\ln(V_n)$  en fonction de  $\chi_T$  pour les alcanes linéaires, ramifiés et cycliques sur l'alumine  $\gamma$  BT25 pour trois pourcentages d'humidité 0%, 11% et 28%

Pour l'alumine  $\gamma$  BT25, les sondes ramifiées et cycliques se situent proches de la droite des alcanes quelque soit le pourcentage d'humidité. Par conséquent les  $I_m(\chi_T)$  ne varient quasiment pas avec l'humidité mettant en évidence que la rugosité de surface n'est pas affectée par la présence d'humidité.

En l'absence d'humidité, les sondes ramifiées et cycliques s'adsorbent moins facilement sur l'alumine  $\alpha$  CRA6, et cela est très marqué avec le cyclooctane qui présente un  $-\Delta G_a^M$  de 2,56 kJ.mol<sup>-1</sup> et un  $I_m(\chi_T)$  égal à 0,38. Tout comme pour l'alumine BT25, l'augmentation du pourcentage d'humidité influe très modérément sur l' $I_m(\chi_T)$ .

12.1. INFLUENCE DE L'EAU SUR L'ÉNERGIE DE SURFACE DES  
ALUMINES  $\gamma$  BT25 ET  $\alpha$  CRA6

sonde ramifiée ou cyclique	BT25					
	0%		11%		28%	
	$-\Delta G_a^M$	$I_m(\chi_T)$	$-\Delta G_a^M$	$I_m(\chi_T)$	$-\Delta G_a^M$	$I_m(\chi_T)$
cyclo6	1,24	0,62	-0,02	1,01	1,01	0,68
2,3,4-TMP	0,19	0,93	0,06	0,98	-0,05	1,02
2,5-DMH	0,67	0,77	0,46	0,84	0,47	0,83
cyclo8	1,97	0,47	2,24	0,42	1,51	0,56

TAB. 12.2: Valeurs de  $-\Delta G_a^M$  ( $kJ.mol^{-1}$ ) et indices de morphologie  $I_m(\chi_T)$  mesurés par CGI-DI sur l'alumine  $\gamma$  BT25 pour les trois pourcentages d'humidité

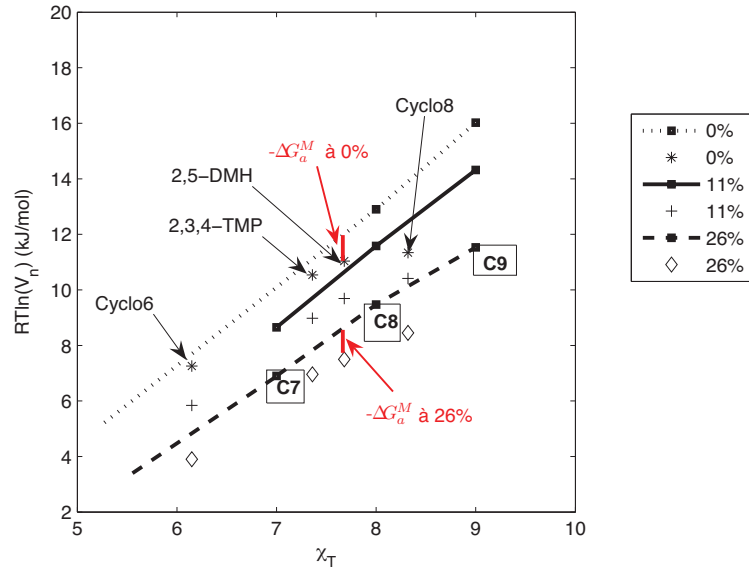


FIG. 12.2: Variation de  $RTln(V_n)$  en fonction de  $\chi_T$  pour les alcanes linéaires, ramifiés et cycliques sur l'alumine  $\alpha$  CRA6 pour trois pourcentages d'humidité 0%, 11% et 26%

sonde ramifiée ou cyclique	CRA6					
	0%		11%		26%	
	$-\Delta G_a^M$	$I_m(\chi_T)$	$-\Delta G_a^M$	$I_m(\chi_T)$	$-\Delta G_a^M$	$I_m(\chi_T)$
cyclo6	1,89	0,48	0,43	0,85	1,11	0,65
2,3,4-TMP	1,26	0,62	0,72	0,76	0,85	0,72
2,5-DMH	1,47	0,57	0,92	0,70	1,05	0,67
cyclo8	2,56	0,38	2,02	0,46	1,60	0,54

TAB. 12.3: Valeurs de  $-\Delta G_a^M$  ( $kJ.mol^{-1}$ ) et indices de morphologie  $I_m(\chi_T)$  mesurés par CGI-DI sur l'alumine  $\alpha$  CRA6 pour les trois pourcentages d'humidité

### 12.1.2 Mesures réalisées en CGI-CF

L'exploitation des isothermes de désorption obtenues sur les deux alumines  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  CRA6 lors de l'injection d'une sonde apolaire, l'octane, a permis le calcul

des valeurs de la composante dispersive ( $\gamma_S^d$ ) de l'énergie de surface à partir de l'équation 4.29. Le tableau 12.4 présente ces valeurs.

poudre étudiée	humidité relative gaz vecteur	$P/P_0$	$\gamma_S^d$ ( $mJ.m^{-2}$ )
alumine $\gamma$ BT25	0%	0	29
	11%	0,11	28
	28%	0,28	27
alumine $\alpha$ CRA6	0%	0	29
	11%	0,11	28
	26%	0,26	27

TAB. 12.4: Composante dispersive de l'énergie de surface mesurée avec la sonde alcane, octane, par CGI-CF sur les aluminés  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  CRA6

Les valeurs de  $\gamma_S^d$  obtenues pour les aluminés  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  CRA6 diminuent très légèrement lorsque le pourcentage d'humidité du gaz vecteur augmente. La présence d'eau en surface masque des sites d'adsorption apolaires.

## 12.2 Influence de l'eau sur l'hétérogénéité de surface des aluminés $\gamma$ BT25 et $\alpha$ CRA6

L'exploitation des isothermes de désorption de vapeurs organiques, sur les aluminés  $\gamma$  et  $\alpha$ , obtenues par CGI-CF a permis le calcul des constantes BET ( $C_{BET}$ ) (paragraphe 10.21). Notons que ces constantes traduisent l'affinité d'une sonde pour une surface. La figure 12.3 donne les valeurs des  $C_{BET}$  calculées pour les sondes octane, toluène, dioxanne et dichlorométhane, en l'absence d'humidité, et à deux pourcentages d'humidité du gaz vecteur (11 et 26 ou 28 % selon l'alumine).

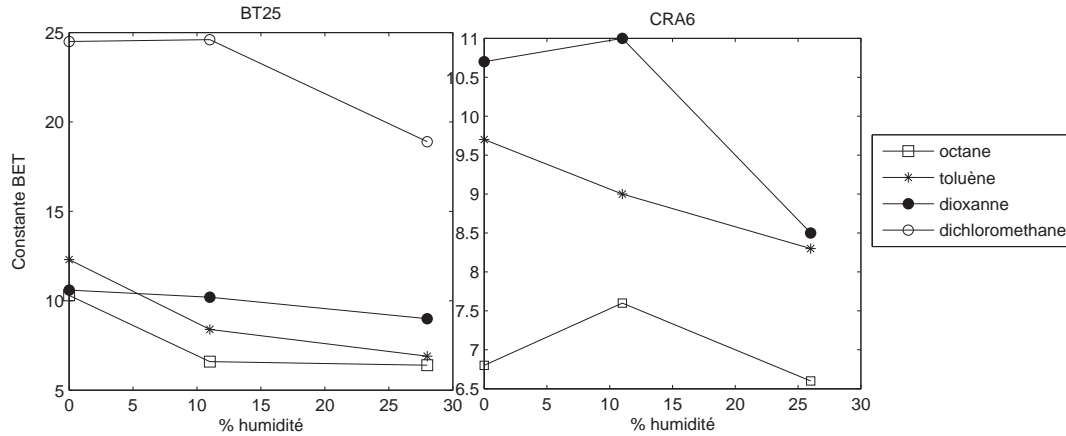


FIG. 12.3: Constantes BET mesurés, avec l'octane, le toluène, le dioxanne et le dichlorométhane sur les aluminés  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  CRA6, en fonction de l'humidité du gaz vecteur

## 12.2. INFLUENCE DE L'EAU SUR L'HÉTÉROGÉNÉITÉ DE SURFACE DES ALUMINES $\gamma$ BT25 ET $\alpha$ CRA6

Les valeurs obtenues diminuent pour les deux alumines  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  CRA6 et ce pour toutes les sondes lorsque le pourcentage d'humidité relative du gaz vecteur augmente, traduisant la perte d'affinité des sondes pour la surface recouverte progressivement par les molécules d'eau.

La comparaison des fonctions de distribution des deux alumines obtenues avec les différentes sondes, avec des fonctions de distribution théoriques de surfaces homogènes, permet le calcul de l'indice d'hétérogénéité  $I_{hetero}$  (équation 6.32). Les valeurs obtenues sont regroupées sur la figure 12.4.

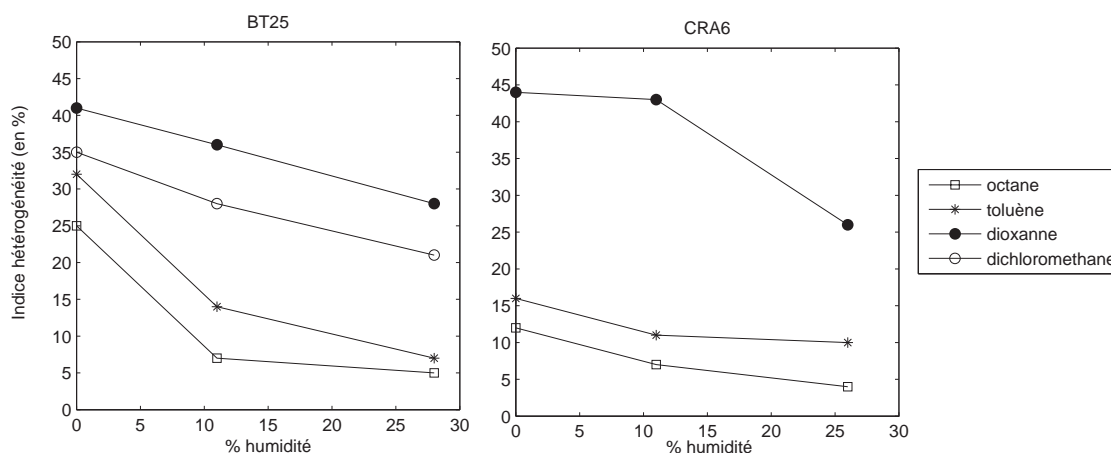


FIG. 12.4: Evolution des indices d'hétérogénéité mesurés, avec l'octane, le toluène, le dioxanne et le dichlorométhane sur les alumines  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  CRA6, en fonction de l'humidité du gaz vecteur

L'indice d'hétérogénéité  $I_{hetero}$  est calculé pour les différentes sondes, il décroît également pour les deux solides lorsque l'humidité relative augmente, ce qui montre que l'eau diminue l'hétérogénéité de surface. Cette diminution est plus importante pour le toluène et l'octane que pour les autres sondes sur l'alumine  $\gamma$  BT25 avec un indice qui passe de 32 % à 7 % pour le toluène et de 25 % à 5 % pour l'octane entre 0 et 28 % d'humidité. Le toluène est à la fois une sonde stériquement encombrée et légèrement basique. Si c'est le caractère basique de la sonde toluène qui se manifeste, la chute de  $I_{hetero}$  en fonction de l'humidité témoigne de la disparition de sites acides. La diminution de  $I_{hetero}$  avec le dioxanne, sonde fortement basique, est moins marquée qu'avec le toluène laissant supposer que ce n'est pas seulement la basicité du toluène mais également l'encombrement stérique qui est à l'origine de la diminution de  $I_{hetero}$  avec le toluène.

Pour l'alumine  $\alpha$  CRA6, la diminution de  $I_{hetero}$  la plus importante est observée pour le dioxanne avec un  $I_{hetero}$  égal à 44 % en voie sèche et à 26 % pour le taux d'humidité le plus élevé. Pour le toluène,  $I_{hetero}$ , 16%, est faible à 0 % d'humidité comparé à celui de l'alumine BT25 (32%), et est moins sensible à l'augmentation du pourcentage d'humidité atteignant 10 % à 26 % d'humidité. Les deux alumines révèlent le même caractère acide détecté par la sonde dioxanne, mis en évidence par une diminution dans les mêmes proportions de  $I_{hetero}$  en fonction de l'humidité. En

revanche la rugosité de surface mesurée avec la sonde toluène est plus marquée pour l'alumine BT25 que pour l'alumine CRA6.

Examinons, à présent, les fonctions de distribution des sites d'énergie des deux aluminas BT25 et CRA6 avec les sondes octane, toluène, dichlorométhane et dioxane. La figure 12.5 présente les fonctions de distribution pour les deux aluminas  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  CRA6 avec la sonde octane pour les différents pourcentages d'humidité relative du gaz vecteur.

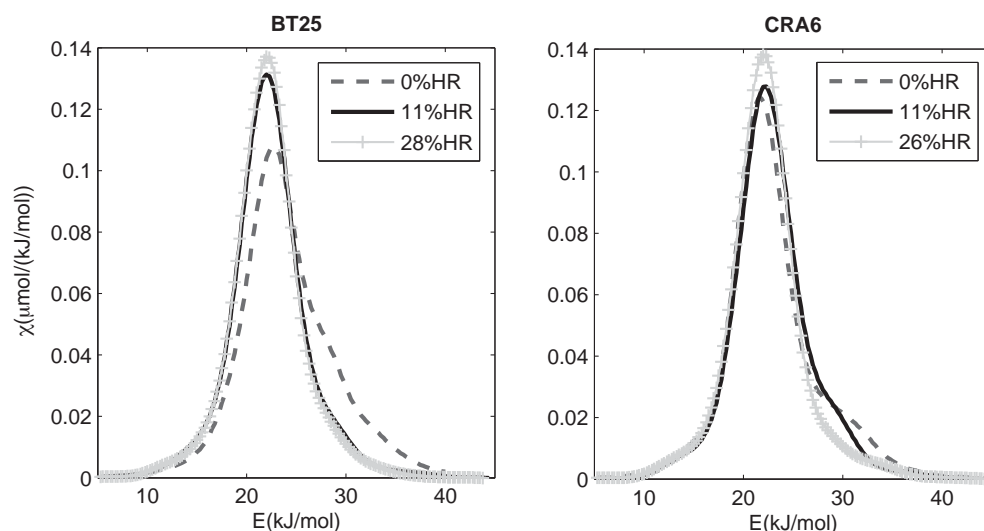


FIG. 12.5: Evolution des fonctions de distribution des aluminas  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  CRA6 avec le taux d'humidité avec la sonde apolaire octane

L'octane, de par son caractère apolaire, n'est pas très sensible à la fonctionnalité de la surface mais plutôt à sa morphologie. Les sites de haute énergie révélés par l'octane, sous forme d'épaulement entre 30 et 40  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  au pic principal à 22  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , pour les deux aluminas, à 0 % d'humidité, pourraient être liés à des sites d'insertion, ils sont peu nombreux. L'adsorption d'eau tend à les faire disparaître comme en témoigne la disparition de cet épaulement. Parallèlement à la disparition des sites de haute énergie avec l'humidité, le nombre de sites de faible énergie (22  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) augmente : les sites de haute énergie masqués par l'eau libèrent des molécules sondes aptes à se fixer en plus grand nombre sur les sites de plus basse énergie.

Les fonctions de distribution obtenues pour la sonde toluène sur les deux aluminas, aux différents pourcentages d'humidité, sont regroupées dans la figure 12.6.

Le toluène est peu sensible aux sites hydroxyles ou acides de Lewis de l'alumine, c'est une base très faible mais stériquement encombré, et de ce fait, il est plus sensible à la morphologie qu'à la chimie de surface. Pour l'alumine  $\gamma$  BT25, à 0 % d'humidité, un pic plus marqué à 30  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  que le simple épaulement observé avec l'octane à la même énergie, apparaît. Ce pic témoigne de la sensibilité plus marquée de la sonde toluène par rapport à l'octane à la morphologie de surface et l'humidité fait disparaître ce pic. Là encore la disparition des sites de haute énergie s'accompagne

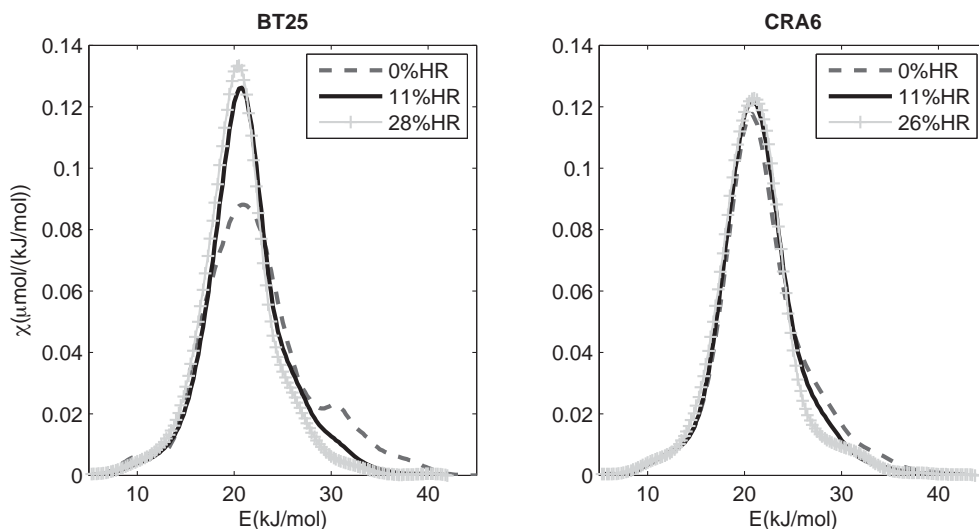


FIG. 12.6: Evolution des fonctions de distribution des alumines  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  CRA6 avec le taux d'humidité avec la sonde toluène

d'une augmentation du nombre de sites de faible énergie.

Si l'on compare les fonctions de distribution obtenues au toluène pour les deux alumines, le pic observé à 30 kJ.mol<sup>-1</sup> pour l'alumine  $\gamma$  BT25 laisse place à un épaulement à cette même énergie sur l'alumine  $\alpha$  CRA6 semblable à celui observé avec l'octane visant à disparaître avec l'humidité. Comme le montraient les indices d'hétérogénéité, l'alumine  $\gamma$  BT25 présente une rugosité de surface plus marquée que l'alumine  $\alpha$  CRA6 qui tend à disparaître en fonction du pourcentage d'humidité.

Les injections de dichlorométhane sur l'alumine  $\alpha$  CRA6 n'ont pas pu être exploitées dans les conditions opératoires choisies. Les fonctions de distribution ne peuvent être tracées car le temps de rétention du dichlorométhane est très faible et son pic chromatographique n'est pas séparé de celui du méthane. L'étude du dichlorométhane en CGI-CF sur l'alumine  $\alpha$  CRA6 nécessiterait l'abaissement de la température d'analyse. Seule l'alumine  $\gamma$  BT25 présente des fonctions de distribution au dichlorométhane exploitables, en fonction de l'humidité, regroupées sur la figure 12.7.

Le dichlorométhane est une sonde acide qui ne réagit pas notablement avec les groupements aluminols comme ont pu le montrer également Brendlé et al. [54] par rapport aux groupements hydroxyles d'une silice, toutefois sa fonction de distribution sur nos alumines présente une évolution complexe avec l'humidité avec l'apparition d'une composante intermédiaire centrée sur 25 kJ.mol<sup>-1</sup>.

Les fonctions de distribution obtenues pour la sonde dioxanne sur les deux alumines, aux différentes humidités relatives, sont regroupées sur la figure 12.8.

Le dioxanne est une sonde très basique et très sensible à l'hétérogénéité de surface comme en témoigne la présence de trois pics sur les fonctions de distribution des deux alumines. La composante de haute énergie à 38 kJ.mol<sup>-1</sup> reflète les interactions entre le dioxanne et les groupements aluminols, elle disparaît avec l'augmentation du

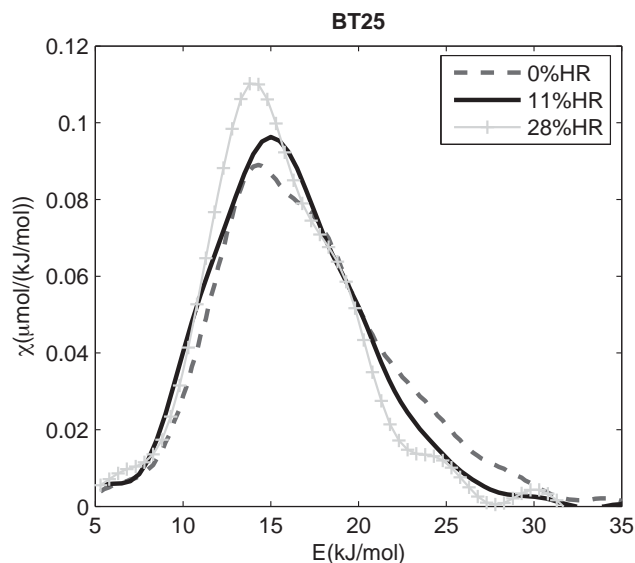


FIG. 12.7: Evolution des fonctions de distribution des alumines  $\gamma$  BT25 avec le taux d'humidité avec la sonde acide dichlorométhane

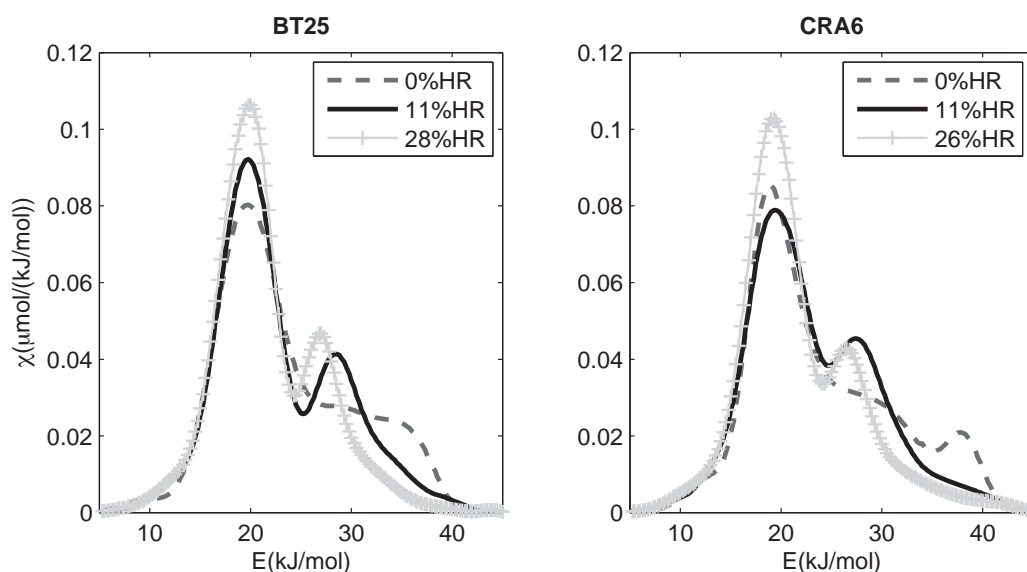


FIG. 12.8: Evolution des fonctions de distribution de l'alumine  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  CRA6 avec le taux d'humidité avec la sonde basique dioxanne

pourcentage d'humidité, l'eau déplaçant le dioxanne des sites aluminols. La disparition des sites de haute énergie s'accompagne là encore de l'augmentation du nombre de sites de basse et moyenne énergie (deux pics à 20 et 28  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Les fonctions des deux alumines tendent à se superposer avec l'augmentation du pourcentage d'humidité, comme on peut l'observer sur la figure 12.16.



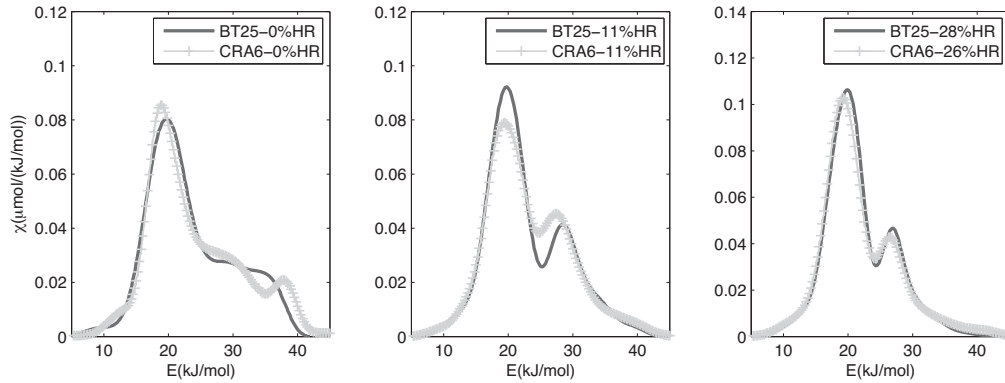


FIG. 12.9: Comparaison des fonctions de distribution, à taux d'humidité égal, des alumines  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  CRA6 avec la sonde basique dioxanne

## 12.3 Discussion

### Etude de l'influence de l'humidité sur les $\gamma_S^d$ obtenus en DI et en CF

Quelle que soit la technique de chromatographie gazeuse inverse (DI ou CF), l'eau adsorbée masque les sites d'énergie gênant la rétention des sondes alcanes.

La comparaison des  $\gamma_S^d$  obtenus par les deux méthodes (DI et CF) présente des valeurs plus élevées pour celles obtenues par CGI-DI que pour celles obtenues par CGI-CF avec par exemple une valeur de  $59 \text{ mJ.m}^{-2}$  pour l'alumine BT25 en voie sèche en CGI-DI contre  $29 \text{ mJ.m}^{-2}$  en CGI-CF. Les mêmes différences avaient déjà été observées lors des expériences sans humidité. Aussi la DI est plus sensible à l'augmentation du pourcentage d'humidité que la CF, nous relevons un écart plus important entre les valeurs en voie sèche et à la monocouche en DI qu'en CF. Pour l'alumine  $\gamma$  BT25,  $\gamma_S^d$  passe de  $59 \text{ mJ.m}^{-2}$  à  $35 \text{ mJ.m}^{-2}$  de la voie sèche à 28% d'humidité en DI et de  $29 \text{ mJ.m}^{-2}$  à  $27 \text{ mJ.m}^{-2}$  pour la CF. La DI permet d'accéder à un  $\gamma_S^d$  reflétant l'énergie des sites les plus énergétiques, la CF donne un  $\gamma_S^d$  moyen, l'eau masque donc préférentiellement des sites de haute énergie.

### Etude de $I_{sp}$ et de la morphologie en fonction de l'humidité en CGI-DI

Nous avons observé que les sites de haute énergie à caractère polaire sont masqués par l'eau.

Quant à la morphologie de surface, les résultats ont montré qu'en voie sèche, l'alumine  $\alpha$  est plus rugueuse que l'alumine  $\gamma$ . L'eau s'adsorbant dans la rugosité de surface diminue légèrement le phénomène d'exclusion de taille et ce pour les deux alumines BT25 et CRA6.

### Exploitation des isothermes en CGI-CF en fonction de l'humidité

Les valeurs de  $C_{BET}$  obtenues diminuent pour les deux alumines  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  CRA6 et ce pour toutes les sondes lorsque le pourcentage d'humidité relative du gaz vecteur augmente. Ceci met en évidence une modification de la surface, l'adsorption

des molécules d'eau entraîne une disparition d'une partie de la surface. Saada [56] a observé le même phénomène de décroissance des constantes BET calculées avec la pyridine et le propan-2-ol sur des illites et kaolinites.

### **Exploitation des fonctions de distribution en fonction de l'humidité**

L'évolution de  $I_{hetero}$  calculé avec les différentes sondes sous l'influence de l'humidité, varie en fonction de la cristallographie de l'alumine et de la nature de la sonde. Ces observations mettent en évidence la différence de sensibilité des deux alumines vis à vis de la nature de la sonde.

L'examen des fonctions de distribution des deux alumines BT25 et CRA6 montre que quelle que soit la sonde, les fonctions de distribution évoluent avec l'humidité, traduisant l'effet de l'adsorption d'eau sur l'hétérogénéité de surface des produits étudiés. Cette effet notable de l'eau sur l'hétérogénéité de surface et donc sur les interactions entre les sondes et les surfaces des solides a également été observé par Balard et Saada [55].

Pour conclure, quelles que soient la sonde et l'alumine, l'augmentation du pourcentage d'humidité masque des sites d'adsorption. Aussi, selon la nature de la sonde, différents paramètres peuvent être suivis. Par exemple le toluène est plus apte que l'octane pour révéler des différences de morphologie de surface et le dioxanne est quant à lui plus sensible à la fonctionnalité chimique de la surface. La comparaison des alumines  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  CRA6 révèle en CGI-CF une rugosité de surface plus marquée sur l'alumine BT25 que sur l'alumine CRA6 soutenue par l'observation des indices d'hétérogénéité et des fonctions de distribution au toluène. Ces observations sur la rugosité de surface ne sont pas les mêmes pour celles faites en CGI-DI, technique qui témoigne d'une rugosité plus marquée sur l'alumine CRA6 que sur l'alumine BT25. Il faut noter que la CGI-DI n'a accès qu'aux sites les plus énergétiques contrairement à la CGI-CF. Les deux alumines présentent la même fonctionnalité chimique avec un caractère acide détecté par la variation quasi identique de l'indice d'hétérogénéité au dioxanne et des fonctions de distribution qui évoluent de manière quasi similaire avec cette même sonde.

## Discussion générale



Mes travaux de thèse ont porté sur l'étude de différentes alumines par CGI à dilution infinie (DI) et à concentration finie (CF). La CGI-DI consiste à injecter de très faibles quantités de sonde reflétant l'énergie des sites les plus énergétiques. La CGI-CF permet de recouvrir la surface du solide d'une monocouche de sonde et d'accéder à une énergie moyenne de la surface. Ces deux techniques ont été comparées à d'autres techniques de caractérisation de surface, la sorption dynamique de vapeur (DVS) et la montée capillaire. Ces différentes méthodes ont permis le tracé d'isothermes de sorption, le calcul d'énergies de surface, l'étude de l'hétérogénéité de surface des solides. Il en ressort les principaux résultats exposés ci-après.

Tout d'abord, si l'on s'intéresse à la cristallographie des alumines, l'ensemble des techniques révèle des différences notables entre les deux alumines  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  GEA6, cristallisant respectivement dans un réseau spinelle lacunaire et dans une maille hexagonale compacte.

En DI, les sondes acides et basiques n'ont pu être analysées à une même température sur les deux solides interdisant le calcul des constantes d'acidité et de basicité,  $K_a$  et  $K_b$ , déterminées classiquement en DI, témoignant cependant de caractères acido-basiques très différents d'une alumine  $\gamma$  à une alumine  $\alpha$ . En DI, l'alumine  $\gamma$  apparaît plus acide et plus basique que l'alumine  $\alpha$ .

La DI et la CF apportent des résultats complémentaires quant à l'étude de la morphologie de surface de ces deux alumines, la DI révèle des indices de morphologie  $I_m(\chi_T)$  plus faibles pour l'alumine  $\alpha$  témoignant d'une plus grande rugosité de surface, la CF conduit à des fonctions de distribution à l'octane différentes entre les deux alumines, un épaulement dans les hautes énergies apparaît pour l'alumine  $\alpha$ , témoin de la présence de sites d'insertion (figure 12.10), rappelons que la sonde apolaire est plus sensible à la morphologie de surface qu'à sa fonctionnalité et est utile pour étudier la rugosité de surface des alumines.

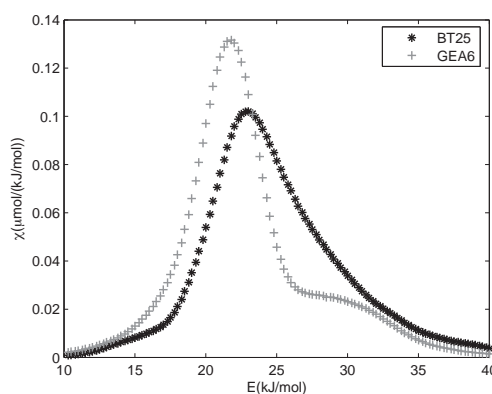


FIG. 12.10: Comparaison des fonctions de distribution des alumines  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  GEA6 obtenues avec l'octane

Les isothermes de sorption déterminées en CGI-CF et DVS varient également en fonction de la cristallographie, elles permettent le calcul de surfaces spécifiques (tableau 12.5), mesurées avec différentes sondes organiques, qui diffèrent énormément entre les deux alumines mettant en évidence que le passage de l'alumine  $\gamma$  à l'alumine

$\alpha$  par calcination s'accompagne d'une disparition de surface.

cristallographie alumine	nature poudre	surface spécifique s				
		octane	toluène	dioxanne	eau	argon
alumine $\gamma$	BT25	129	141	85	64	92
alumine $\alpha$	GEA6	8	7	3	4	4

TAB. 12.5: Valeurs des surfaces spécifiques s ( $m^2.g^{-1}$ ) des aluminés  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  GEA6 et CRA6 mesurées avec différentes sondes

Notre premier objectif est atteint, la CGI-DI ou CF est particulièrement discriminante envers les deux aluminés de cristallographies  $\gamma$  et  $\alpha$ .

L'influence de différents traitements tels le dopage en magnésie, le lavage de surface, le broyage ou encore le traitement thermique, a également été examiné.

Lors du dopage en magnésie, les résultats les plus significatifs apparaissent avec les fonctions de distribution. La sonde basique dioxanne se révèle spécialement sensible à ce traitement et plus particulièrement lors du passage de l'alumine  $\gamma$  spinelle lacunaire BT25 à la spinelle pleine S30CR, montrant l'apparition de sites d'adsorption acides dans les hautes énergies (figure 12.11). Ce résultat est appuyé par l'indice d'irréversibilité  $I_{irr}$  qui augmente avec le dopage, témoignant de l'augmentation de la proportion des sites de très haute énergie avec le dopage. L'évolution des paramètres de maille lors des analyses par diffraction des rayons X montre également une modification de la structure malgré l'absence de magnésie en surface.

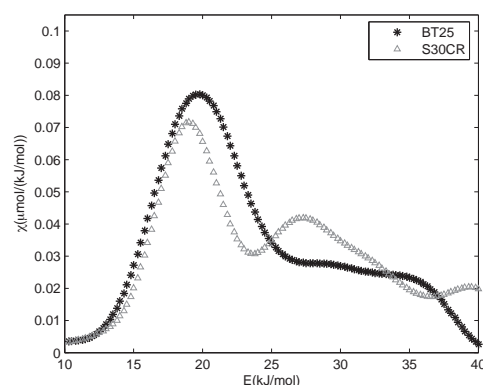


FIG. 12.11: Comparaison des fonctions de distribution des aluminés  $\gamma$  BT25 (non dopé) et S30CR (dopé) obtenues avec le dioxanne

Pour les aluminés  $\alpha$ , les effets du dopage apparaissent avec les sondes octane et dioxanne montrant des modifications de la morphologie et du caractère acide de la surface (figures 12.12 et 12.13). Sur les aluminés  $\alpha$ , la magnésie transparaît en surface, il semble qu'elle soit directement responsable des variations de la morphologie et du caractère acide de la surface.

Le lavage des aluminés  $\gamma$  fait disparaître des sites acides de haute énergie alors qu'il fait apparaître de la rugosité de surface et des sites acides de haute énergie

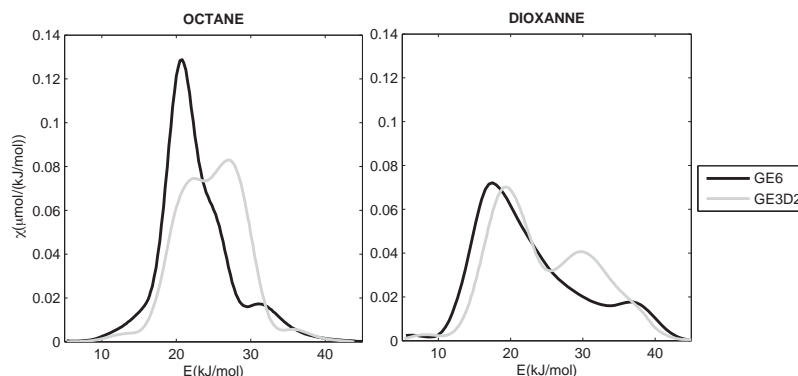


FIG. 12.12: Comparaison des fonctions de distribution des aluminas  $\alpha$  GE6 (non dopée) et GE3D2 (dopée) obtenues avec l'octane et le dioxanne

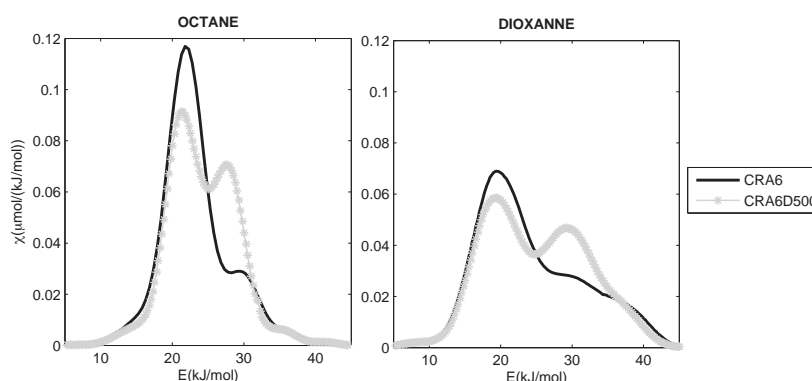


FIG. 12.13: Comparaison des fonctions de distribution des aluminas  $\alpha$  CRA6 (non dopée) et CRA6D500 (dopée) obtenues avec l'octane et le dioxanne

sur les aluminas  $\alpha$ . Précisons que le lavage ne concerne pas les mêmes espèces selon l'alumine, pour les aluminas  $\alpha$  il entraîne l'élimination d'ions de type  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Si^{2+}$ , sur les aluminas  $\gamma$ , il élimine le soufre. Il faut noter que même si le lavage modifie les propriétés de surface des aluminas  $\gamma$  et  $\alpha$ , les différences dues à la cristallographie d'une alumine  $\gamma$  à une  $\alpha$  demeurent (figure 12.14).

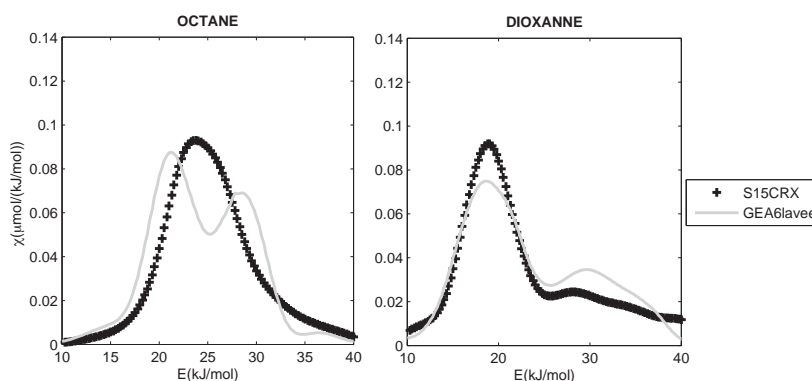


FIG. 12.14: Comparaison des fonctions de distribution des aluminas  $\gamma$  S15CRX et  $\alpha$  GEA6lavede obtenues avec l'octane et le dioxanne

Le deuxième objectif de ce travail était la mesure des énergies de surface des alumines et la comparaison de ces énergies obtenues par différentes techniques de caractérisation de surface, par adsorption gazeuse (CGI-DI ou CGI-CF et DVS) ou mouillabilité (montée capillaire). La CGI-DI est une technique qui n'a qu'une vision partielle de la surface, elle ne reflète que l'énergie des sites les plus énergétiques du fait de la faible quantité de sonde injectée. Elle ne délivre des grandeurs thermodynamiques absolues que dans le cas d'une surface homogène, ce qui n'est jamais le cas des solides naturels ou de nos alumines. A l'inverse, la CGI-CF, la DVS et la montée capillaire estiment des énergies de surface à la monocouche. Les valeurs d'énergie obtenues en DI ( $\gamma_s^d$  entre 54 et 105  $\text{mJ.m}^{-2}$  selon l'alumine) sont bien supérieures à celles obtenues avec les autres techniques (CGI-CF, DVS et montée capillaire) (environ 30  $\text{mJ.m}^{-2}$ ) apportant la preuve de l'hétérogénéité de surface de ces alumines. Une autre différence entre la DI et les deux techniques d'adsorption gazeuse qui permettent de recouvrir la surface du solide d'une monocouche de molécule sonde, la CGI-CF ou la DVS, est l'absence de sensibilité de ces deux dernières aux modifications de surface subies par les alumines sur les mesures d'énergie de surface. Alors que l'énergie mesurée en DI est sensible aux différents traitements subis par les alumines, la CGI-CF ou la DVS tout comme la montée capillaire conduisent à des valeurs identiques avec le couple octane/toluène. Quelque soit l'alumine, les énergies de surface mesurées à la monocouche avec le couple octane/toluène sont toutes identiques, de l'ordre de 40  $\text{mJ.m}^{-2}$ .

Ce travail nous a également permis de mettre en évidence l'importance de la nature de la sonde lors de l'étude des propriétés de surface des solides et notamment de nos alumines. Tout d'abord, les surfaces spécifiques mesurées au dioxanne se sont révélées comparables à celles mesurées à l'argon (tableau 12.5), en revanche celles obtenues avec l'octane ou le toluène sont plus élevées. Ces différences peuvent être expliquées par les interactions sonde-solide, dans le cas de l'octane et du toluène, leur adsorption perpendiculaire à la surface du solide due à des interactions sonde-sonde plus élevées que les interactions sonde-solide pourrait expliquer la surestimation des surfaces mesurées avec ces deux sondes. Nous avons également constaté que les surfaces spécifiques obtenues à l'eau sont inférieures à celles obtenues à l'argon pour l'alumine  $\gamma$  alors qu'elles sont égales pour l'alumine  $\alpha$  traduisant le fait que l'eau n'accède pas à toute la surface de l'alumine  $\gamma$  contrairement à celle de l'alumine  $\alpha$ . Ces résultats révèlent l'aptitude de l'eau à estimer l'hydrophilie de la surface de ces alumines, l'alumine  $\alpha$  apparaît plus hydrophile que l'alumine  $\gamma$ .

Quant à la mesure des énergies de surface, le couple octane/toluène conduit à des valeurs identiques quelle que soit l'alumine et ce en CGI-CF et en DVS (de l'ordre de 40  $\text{mJ.m}^{-2}$ ). Des mesures d'énergie de surface ont été réalisées en DVS sur du talc de Luzenac avec le couple octane/toluène. La valeur est identique à celle obtenue sur les alumines (38  $\text{mJ.m}^{-2}$ ). Cela peut s'expliquer d'une part par le manque de sensibilité du couple à la nature de la surface du solide. D'autre part le modèle de Kaelble est une extension du modèle de Fowkes proposé pour le calcul des énergies dispersives et semble mal approprié au calcul de l'énergie globale de surface de ces alumines.

Dans le cas du couple octane/eau, seuls les angles mesurés par la méthode de la



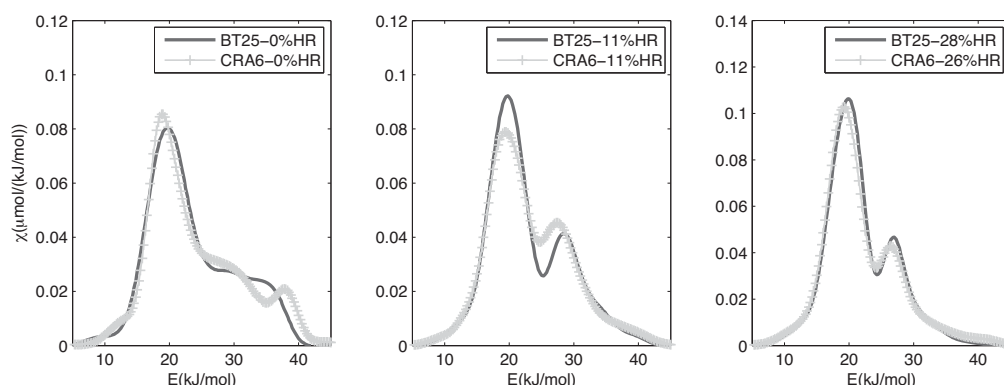


FIG. 12.15: Comparaison des fonctions de distribution, à taux d'humidité égal, des aluminas  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  CRA6 avec la sonde basique dioxanne

goutte posée permettent un calcul de l'énergie de surface en accord avec le caractère mouillant de l'eau vis à vis de la surface de ces aluminas. On constate également avec le couple octane/eau des énergies de surface comparables pour les deux aluminas  $\gamma$  et  $\alpha$  mais supérieures à celles obtenues avec le couple octane/toluène. Aucun de ces deux couples n'est apte à discriminer les surfaces des aluminas  $\gamma$  et  $\alpha$ . L'eau de par son caractère hydrophile n'accède pas à la totalité de la surface. Ni l'eau ni le toluène ne semblent adaptés pour sonder la surface des aluminas. L'isopropanol qui aurait pu apparaître comme un bon compromis entre les deux sondes n'a pu être testé du fait de sa réactivité vis à vis de la surface des aluminas.

Lors de précédents travaux réalisés au laboratoire RAPSODEE dans le cadre de la thèse de Carol Goalard, [19], le couple hexane/isopropanol avait été testé sur différents talcs conduisant à une valeur moyenne de  $49 \text{ mJ.m}^{-2}$  et des valeurs plus grandes avec l'eau (entre  $74$  et  $76 \text{ mJ.m}^{-2}$ ). Ces résultats montrent une fois encore l'influence de la sonde sur les mesures d'énergie de surface.

La détermination des fonctions de distribution a également mis en avant le caractère primordial du choix de la sonde. La sonde octane apolaire stériquement peu encombrante est plutôt sensible à des modifications de morphologie de la surface alors que la sonde dioxanne, de par son caractère basique, témoigne de la modification de sites acides. Selon l'alumine, telle sonde ou telle autre est plus sensible aux modifications de surface. Lors du lavage de l'alumine  $\gamma$ , c'est le dioxanne le plus sensible, alors que lors du lavage de l'alumine  $\alpha$  c'est l'octane. Le dopage de l'alumine  $\gamma$  affecte les fonctions de distribution au dioxanne alors que celui des  $\alpha$  modifie celles à l'octane et au dioxanne. Mais quelque soit le traitement de surface, la sonde toluène s'est révélée peu discriminante. L'affinité de cette sonde pour la surface des aluminas est donc faible comme cela avait été montré lors de la mesure des surfaces spécifiques avec cette sonde.

Enfin, la dernière partie de ce travail de thèse a porté sur l'étude des propriétés de surface en fonction de l'humidité en DI et en CF. Les deux techniques montrent l'évolution de ces propriétés et l'influence de l'adsorption de l'eau qui masque des

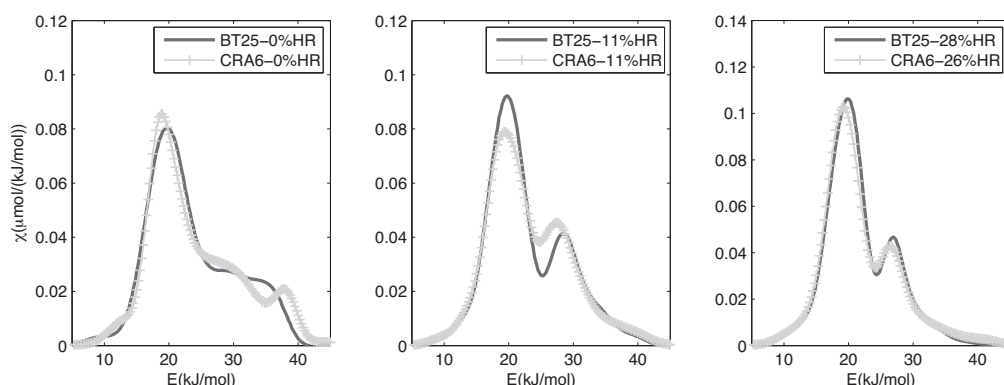


FIG. 12.16: Comparaison des fonctions de distribution, à taux d'humidité égal, des alumines  $\gamma$  BT25 et  $\alpha$  CRA6 avec la sonde basique dioxanne

sites d'énergie et préférentiellement de haute énergie. En DI, le  $\gamma_S^d$  et l' $I_{sp}$  diminuent preuve du masquage des sites de haute énergie. En CF, l'étude de l'hétérogénéité de surface et des affinités entre solide et sonde en fonction de l'humidité montrent l'effet de l'adsorption d'eau quelque soit la sonde et le solide. Les fonctions de distribution au dioxanne montrent la disparition progressive des spécificités en terme d'hétérogénéité de surface de chaque alumine pour conduire à des fonctions superposables à la monocouche d'eau pour les deux alumines BT25 et CRA6 (figure 12.16).

# Conclusion



Ce travail s'est inscrit dans une collaboration avec Baïkowski Chimie visant à étudier les propriétés de surface, trop méconnues, de différentes aluminés produites par cette société. Des aluminés de deux cristallographies différentes nous ont été fournies, une alumine  $\gamma$  et une alumine  $\alpha$ . Elles sont obtenues à la suite de plusieurs transformations thermiques d'un alun (sulfate double d'aluminium et d'ammonium). L'alumine  $\gamma$  est obtenue dans une zone de température de 750-900°C et cristallise dans un réseau cubique face centrée (autrement dit spinelle lacunaire). Quant à l'alumine  $\alpha$ , elle est obtenue par calcination de l'alumine  $\gamma$  à 1200°C et cristallise dans une maille hexagonale compacte. Outre la cristallographie, les aluminés diffèrent par leur surface spécifique, la taille de leurs cristallites, la nature des exogènes en surface. Ces aluminés ont aussi subi différents traitements de surface comme un lavage en vue d'éliminer les exogènes en surface, un dopage en magnésie ou un traitement de broyage sous jets d'air.

Afin de mieux connaître les caractéristiques de ces produits, une première étude a été réalisée en terme de mesures de surface spécifique, granulométrie, photographies MEB, analyse de diffraction des rayons X et analyse chimique de surface.

Puis nous sommes entrés au coeur du sujet par la mise en oeuvre de deux techniques de Chromatographie Gazeuse Inverse (la Dilution Infinie et la Concentration Finie) en vue d'évaluer leur sensibilité aux différentes propriétés de surface présentées par l'ensemble de ces aluminés. D'autre part, les résultats obtenus en CGI ont été comparés à ceux obtenus par deux autres techniques de caractérisation de surface, la sorption dynamique de vapeur (DVS) et la montée capillaire. Aussi des estimations de l'hétérogénéité de surface des aluminés examinées en voie sèche et en présence d'humidité ont été entreprises en CGI-CF.

Il s'est avéré que les techniques chromatographiques déployées pour ce travail sont sensibles pour observer des différences de propriété de surface des aluminés notamment en fonction de la cristallographie, du lavage de surface, du dopage en magnésie. Lors de la comparaison de technique de caractérisation de propriétés de surface, nous avons montré que la CGI-CF et la DVS concourent à des résultats (surface spécifique, énergie de surface) très comparables malgré des principes de mesures différents (détection FID ou catharomètre / mesure de prise en masse). Notons également l'importance du choix de la sonde pour déceler ces différences, par exemple le toluène s'est révélé inapte à discriminer les différentes propriétés de surface des aluminés testées tant en CGI qu'en DVS conduisant à des énergies identiques quelque soit le solide ou la technique. Les sondes dioxanne et octane sont quant à elles bien adaptées pour déterminer les modifications respectivement du caractère acide ou de la morphologie de surface. La sonde eau est particulièrement appropriée pour l'étude des aluminés car elle a permis de juger de la différence de caractère hydrophile entre les aluminés  $\alpha$  et  $\gamma$ .

Au travers de ces différents résultats, nous avons donc pu établir des conclusions sur les caractéristiques de surface des solides en vue d'apporter des réponses à l'industriel en terme d'énergie de surface mais également de réactivité des aluminés

en présence d'humidité. Il s'avère que l'eau masque effectivement les sites de haute énergie.

Ce travail a également permis d'apporter des informations sur les avantages et les limites des différentes techniques de caractérisation. En DI, les fortes pertes de charge rencontrées avec les alumines  $\gamma$  nous ont conduits à les compacter et donc à étudier l'influence de la compaction sur les propriétés de surface. La sonde basique dioxanne trop fortement retenue en DI par la surface acide des alumines a cependant pu être exploitée en CF. Les limites d'une technique ont ainsi pu être palliées par les avantages d'une autre.

Pour conclure, il serait intéressant d'étendre l'étude des énergies de surface à d'autres sondes comme l'isopropanol et à d'autres solides (argiles...), pour alimenter les connaissances et l'expérience dans ce domaine déjà acquises par le laboratoire notamment avec la comparaison des techniques CGI, DVS et montée capillaire. Une autre technique de caractérisation, la microcalorimétrie d'immersion, disponible au laboratoire pourrait également amener des éléments de comparaison.

Enfin les solides organiques n'ayant jamais fait l'objet d'études en CGI au laboratoire, ils peuvent se présenter comme d'excellents candidats à la poursuite de travaux en CGI.

# Bibliographie

- [1] K. Wefers and C. Mistra. Oxides and hydroxides of aluminium. *Alcoa Technical Paper n°19 revised, Alcoa Laboratories*, 1987.
- [2] B. Castel. Les alumines et leurs applications. *Ed. Nathan, Maxéville*, 1990.
- [3] site web : [http : //fr.wikipedia.org/wiki/Alumine#Statistiques\\_de\\_production](http://fr.wikipedia.org/wiki/Alumine#Statistiques_de_production) consulté le 14 aout 2007.
- [4] H. Ginsberg, W. Hütting, and G. Strunk-Lichtenberg. *Z. Anorg. Allg. , Vol. 293, 33-46*, 1957.
- [5] J. B. Peri. *J. Phys. Chem. , Vol. 69, 220*, 1965.
- [6] H. Knözinger and P. Ratnasamy. Catalytic aluminas : surface models and characterization of surface sites. *Catal. Rev. Sci. Eng. , Vol. 17, 31-70*, 1978.
- [7] R. O. Kagel. *J. Phys. Chem., Vol. 71, 844*, 1967.
- [8] A. Mansour. *Etude de la photooxydation de l'éthanol et du méthanol en surface d'une alumine gamma*. PhD thesis, Université de Haute Alsace et Université Louis Pasteur de Strasbourg, 1979.
- [9] T. A. Gordymova and A. A. Davydov. *React. Kinet. Catal. Lett., Vol. 23, 233*, 1983.
- [10] W. H. Keesom. Die van der waalsschen kohäsionskräfte. *Physik Z., Vol. 22, 129-141*, 1921.
- [11] P. J. W. Debye. Polar molecules chemical catalogue. *New York*, 1929.
- [12] F. London. Über einige eigenschafften und anwendungen der molekularkräfte. *Z. Phys. Chem., Vol. 11, 222-251*, 1930.
- [13] *Part1-Fundamental aspects of acid-base interactions overview lecture - the Lewis acid-base concepts : recent results and prospects to the future, in Acid-base interactions-relevance to adhesion science and technology*. Ed. K. L. Mittal et H. R. Anderson Jr., 3-23, 1991.
- [14] J. Kloubek. Development of methods for surface free energy determination using contact angles of liquids on solids. *Adv. Colloid Interface Science, Vol. 38, 99-142*, 1992.

- [15] F.M. Fowkes. Attractive forces at interfaces. *Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 56, 40-52*, 1964.
- [16] L. Wilhelmy. *Ann. Phy, 177-217*, 1863.
- [17] D.H. Bangham and R.I. Razouk. *Trans faraday Society, Vol. 33, 1459-1463*, 1937.
- [18] T. Young. An essay on the cohesion of fluids. *Phil. Trans. R. Soc. London, Vol. 95, 65-87*, 1805.
- [19] C. Goaland. *Etude physico-chimique du procédé de dispersion des poudres libres et agglomérées en milieu liquide*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2005.
- [20] C. J. Van Oss. Acid-base interfacial interactions in aqueous media. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 78, 1-49*, 1993.
- [21] N.K. Adam and E.A. Guggenheim. *Proc. Roy. Soc., Vol. 218*, 1933.
- [22] Z. Kessaissia, E. Papirer, and J. B. Donnet. The surface energy of silicas, grafted with alkyl chains of increasing lengths, as measured by contact angle techniques. *Journal of colloid and Interface Science, Vol. 82, 526-533*, 1981.
- [23] A. W. Adamson. Physical chemistry of surfaces. *Wiley Interscience, Sixth Edn, New York*, 1990.
- [24] D. K. Owens and R. C. Wendt. Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science, Vol. 13, 1741-1747*, 1969.
- [25] D. H. Kaelble. Dispersion-polar surface tension properties of organic solid. *Journal Adhesion, Vol. 2, 66-81*, 1970.
- [26] O. Aouadj. *Etude du broyage humide de la muscovite. Influence d'additifs de broyage acryliques : l'acide polyacrylique et ses oligomères*. PhD thesis, Université de Haute Alsace, 1994.
- [27] H. Balard, O. Aouadj, and E. Papirer. Grinding of mica monitored by igc. *Polym. Mater. Sci. Eng. , Vol. 70, 514-515*, 1994.
- [28] B. Hamdi, Z. Kessaissia, J. B. Donnet, and T. K. Wang. Igc characterization of surface energy and morphology of two natural fillers : kieselguhr and bentonite. *Ann. Chim. Sci. Mat., Vol. 25, 481-494*, 2000.
- [29] M.-P. Comard, R. Calvet, H. Balard, and J.A Dodds. Influence of the geological history, particle size and carbonate content on the surface properties of talc as determined by inverse gas chromatography at infinite dilution. *Colloid and Surfaces A, Vol. 238, 37-42*, 2004.
- [30] C. Levoguer, D. Butler, F. Thielmann, and D. Williams. Characterizing the physico-chemical properties of pharmaceutical materials. *Pharmaceutical Technology Europe, Vol. 12, 36-42*, 2000.



- [31] A.T. James and J.P. Martin. Gas-liquid partition chromatography : the separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid. *Biochem J.*, Vol. 50, 679-690, 1952.
- [32] J.R. Conder and C.L. Young. Physicochemical measurement by gas chromatography. *Wiley-interscience*, 1979.
- [33] C. Kemball and E. K. Rideal. The adsorption of vapours on mercury i)non-polar substances. *Proc. R. Soc. London*, Vol. 187, 53-73, 1946.
- [34] J. H. De Boer and S. Kruyer. Entropy and mobility of adsorbed molecules i)procedure; atomic gases on charcoal. *Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen*, Vol. 55, 451-463, 1952.
- [35] G.M. Dorris and D.G. Gray. Adsorption of n-alkanes at zero surface coverage on cellulose paper and wood fibers. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 77, 353-362, 1980.
- [36] H. Balard and E. Papirer. Characterization and modification of fillers for paints and coatings. *Progress in Organic Coatings*, Vol. 22, 1-17, 1993.
- [37] E. Brendlé and E. Papirer. A new topological index for molecular probes used in inverse gas chromatography for the surface nanorugosity evaluation. i)method of evaluation. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 194, 207-216, 1997.
- [38] H. Balard, E. Brendle, and E. Papirer. Determination of the acid-base properties of solid surfaces using inverse gas chromatography : Advantages and limitations. *Acid-Base Interactions : Relevance to Adhesion Science and Technology*, K. Mittal ed., VSP, Utrecht (Netherlands), 299-316, 2000.
- [39] E. Brendlé. *Etude des propriétés de surface d'oxydes de fer (goethite, hématite) influence de traitements thermiques*. PhD thesis, Université de Haute Alsace, 1997.
- [40] E. Brendlé and E. Papirer. A new topological index for molecular probes used in inverse gas chromatography, 2. application for the evaluation of the solid surface specific interaction potential. *Journal of colloid and interface science*, Vol. 194, 217-224, 1997.
- [41] C. Saint Flour and E. Papirer. Gas-solid chromatography. a method of measuring surface free energy characteristics of short glass fibers. 2. through retention volumes measured near zero surface coverage. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, Vol. 21, n°4, 666-669, 1982.
- [42] C. Saint Flour and E. Papirer. Gas-solid chromatography : a quick method of estimating surface free energy variations induced by the treatment of short glass fibers. *J. Colloid and Interface Science*, Vol. 91, 69-75, 1983.
- [43] J. Schultz, L. Lavielle, and C. Martin. Propriétés de surface des fibres de carbone déterminées par chromatographie gazeuse inverse. *Journal de chimie physique*, Vol. 84, 231-237, 1987.

- [44] V. Gutmann. The donor acceptor approach to molecular interactions. *Plenum Press, New York, chap2*, 1978.
- [45] E. Papirer, J. M. Perrin, B. Siffert, and G. Philipponneau. Détermination de l'énergie de surface d'alumines et de titanates de baryum pour la préparation des céramiques : influence d'un traitement thermique. *J. Phys. III, Vol. 1*, 697-706, 1991.
- [46] J. M. Perrin. *Propriétés de surface d'alumines : Influence des impuretés minérales, du broyage et des traitements thermiques. Relation avec l'adsorption de polymères*. PhD thesis, Université de Haute Alsace, 1991.
- [47] T. Hamieh, M. B. Fadlallah, and J. Schutz. New approach to characterize physicochemical properties of solid substrates by inverse gas chromatography at infinite dilution- iii. determination of the acid-base properties of some solid substrates (polymers, oxides and carbon fibres) : a new model. *Journal of chromatography A, Vol. 969*, 37-47, 2002.
- [48] E. Diaz, S. Ordonez, A. Vega, and J. Coca. Adsorption characterization of different volatile organic compounds over alumina, zeolites and activated carbon using inverse gas chromatography. *Journal of chromatography A, Vol. 1049*, 139-146, 2004.
- [49] J. R. Conder and J. H. Purnell. Gas chromatography at finite concentration. *Trans. Faraday Soc., Vol. 65*, 824-838, 1969.
- [50] W. Rudzinski, J. Jagiello, and Y. Grillet. Physical adsorption of gases on heterogeneous solid surfaces : evaluation of the adsorption energy distribution from adsorption isotherms and heats of adsorption. *J. Colloid Interface Sci. , Vol. 87*, 478-491, 1982.
- [51] W. Rudzinski and D. H. Everett. Adsorption of gases on heterogeneous surfaces. *Academic Press, London*, 1992.
- [52] D. Belaidi-Maafa. *Etude par chromatographie inverse des propriétés superficielles physico-chimiques de matériaux carbonés*. PhD thesis, Université de Haute Alsace, 2006.
- [53] Michot et al. Surface heterogeneity of minerals. *Compte-rendus geosciences, Vol. 334*, 597-609, 2002.
- [54] E. Brendlé, F. Ozil, H. Balard, and H. Barthel. Methylene chloride adsorption behaviour on pyrogenic silica surfaces. *Organosilicon Chemistry VI-From Molecules to Materials, Ed. N.Auner and J.Weis (J.Wiley)*, 888-894, 2005.
- [55] H. Balard, A. Saada, B. Siffert, and E. Papirer. Influence of water on the retention of organic probes on clays studied by igc. *Clays and Clay Minerals, Vol. 45*, 489-495, 1997.

- [56] A. Saada. *Origine des différences de propriétés de surface responsables des contrastes de mouillabilité des minéraux argileux des gisements pétroliers*. PhD thesis, Université de Haute-Alsace, 1995.
- [57] H. Balard. Estimation of the surface energetic heterogeneity of a solid by inverse gas chromatography. *Langmuir*, Vol. 13, 1260-1269, 1997.
- [58] S. Comte, R. Calvet, J. A. Dodds, and H. Balard. Surface properties of low specific surface powders using inverse gas chromatography. *Powder Technology*, Vol. 157, 39-47, 2005.
- [59] S. Comte. *Couplage de la chromatographie gazeuse inverse à un générateur d'humidité, étude de l'hydrophilie de surface de solides divisés et des limites de la technique*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2004.
- [60] F. Thielmann and D. Williams. Determination of the glass transition temperatures  $T_g$  of maltose and its dependence on the relative humidity by infinite dilution inverse gas chromatography (igc). In *Surface Measurement Systems, note 204*.
- [61] H. E. Newell, G. Buckton, D. A. Butler, F. Thielmann, and D. R. Williams. The use of inverse phase gas chromatography to study the change of surface energy of amorphous lactose as a function of relative humidity and the processes of collapse and crystallisation. *International Journal of Pharmaceutics*, Vol. 217, 45-56, 2001.
- [62] A. V. Ambarkhane, K. Pincott, and G. Buckton. The use of inverse gas chromatography and gravimetric vapour sorption to study transitions in amorphous lactose. *International Journal of Pharmaceutics*, Vol. 294, 129-135, 2005.
- [63] A. Voelkel and B. Strzemecka. Characterization of fillers used in abrasive articles by means of inverse gas chromatography and principal component analysis. *International Journal of Adhesion Adhesives*, Vol. 27, 188-194, 2007.
- [64] K. A. Riganakos, P. G. Demertzis, and M. G. Kontominas. Water sorption by wheat and soy flour : comparison of three methods. *Journal of Cereal Science*, Vol. 20, 101-106, 1993.
- [65] M. P. Tolaba, M. Peltzer, N. Enriquez, and M. L. Pollio. Grain sorption equilibria of quinoa grains. *Journal of food engineering*, Vol. 61, 365-371, 2004.
- [66] A. C. Resio, R. J. Aguerre, and C. Suarez. Analysis of the sorptional characteristics of amaranth starch. *Journal of food engineering*, Vol. 42, 51-57, 1999.
- [67] A. Boutboul, P. Giampaoli, A. Feigenbaum, and V. Ducruet. Use of inverse gas chromatography with humidity control of the carrier gas to characterise aroma-starch interactions. *Food chemistry*, Vol. 71, 387-392, 2000.

- [68] M. R. Sunkersett, I. M. Grimsey, S. W. Doughty, J. C. Osborn, York P., and R. C. Rowe. The changes in surface energetics with relative humidity of carbamazepine and paracetamol as measured by inverse gas chromatography. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, Vol. 13, 219-225, 2001.
- [69] B. Prélôt, F. Villiéras, M. Pelletier, G. Gérard, and F. Gaboriaud. Morphology and surface heterogeneities in synthetic goethites. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 261, 244-254, 2003.
- [70] J. P. Nguetnkam, R. Kamga, F. Villiéras, G. E. Ekodeck, A. Razafitianamaharavo, and J. Yvon. Assessment of the surface areas of silica and clay in acid-leached clay materials using concepts of adsorption on heterogeneous surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 289, 104-115, 2005.
- [71] M. Szombathely, P. Brauer, and M. Jarionec. *J. Computational Chemistry*, Vol. 13, 1992.
- [72] B. J. Stanley and G. Guiochon. Vol 97, 1993.
- [73] J. A. Lumwan and L. R. White. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 137, 1991.
- [74] J. Jagiello and J. A. Schwarz. Local exact and approximate solutions of the adsorption integral equation with a kernel of a langmuir-like isotherm : determination of adsorption energy distribution. *J. Colloid Interface Sci.* , Vol. 146, 415-424, 1991.
- [75] H. Balard and E. Papirer. *Proceed. of American Chem. Soc., Polymeric Materials-Science and Engineering*, Vol. 70, 514, San Diego-USA, 13-17 mars 1994.
- [76] H. Balard and E. Papirer. *Proceed. of American Chem. Soc., Polymeric Materials-Science and Engineering*, Vol. 70, 468, San Diego-USA, 13-17 mars 1994.

## Annexes



# Annexe A

## Coefficient de réponse détecteur

Dans la zone de linéarité du détecteur, la masse de molécule sonde injectée  $m_{inj}$  est proportionnelle à l'aire du pic chromatographique associé à la détection de la sonde  $S_{pic}$  selon la relation :

$$m_{inj} = k_m \cdot S_{pic} \quad (A.1)$$

avec  $k_m$  le coefficient de réponse massique. On peut écrire l'équation exprimant  $k_m$  en faisant apparaître les unités :

$$k_m = \frac{m_{inj}}{S_{pic}} \left( \frac{g}{\mu V \cdot s} \right) \quad (A.2)$$

L'aire du pic est exprimée en  $\mu V \cdot s$ .

La donnée maîtrisée lors d'une injection en CGI-CF est le volume injecté, écrivons le coefficient de réponse volumique du détecteur en fonction de  $V_{inj}$  :

$$k_v = \frac{V_{inj} \cdot \rho}{S_{pic}} \left( \frac{mL \cdot (g/mL)}{\mu V \cdot s} \right) \quad (A.3)$$

Soit après simplification dans le terme des unités :

$$k_v = \frac{V_{inj} \cdot \rho}{S_{pic}} \left( \frac{g}{\mu V \cdot s} \right) \quad (A.4)$$

avec  $\rho$  la masse volumique de la sonde injectée.

En introduisant la masse molaire de la sonde ( $M$ ) et le débit du gaz vecteur ( $D_m$  en  $mL \cdot min^{-1}$ ), une autre expression du coefficient de réponse molaire volumique  $k_v$  peut être proposée :

$$k_v = \frac{V_{inj} \cdot \rho}{M \cdot D_m \cdot S_{pic}} \left( \frac{mol}{(mL \cdot min^{-1}) \cdot (\mu V \cdot s)} \right) \quad (A.5)$$

$$k_v = 60 \cdot 10^6 \frac{V_{inj} \cdot \rho}{M \cdot D_m \cdot S_{pic}} \left( \frac{\mu mol}{mL \cdot \mu V} \right) \quad (A.6)$$

---

Le coefficient de réponse molaire volumique  $k_v$  est donc le facteur de proportionnalité entre la concentration molaire de la sonde et la hauteur du signal au point du front diffus arrière du chromatogramme considéré.

Ainsi, à partir du coefficient de réponse molaire volumique, la concentration molaire de la molécule sonde dans la phase mobile  $c_{t_r}$  (exprimée en  $\mu\text{mol}/\text{mL}$ ) peut être calculée grâce à la hauteur du pic chromatographique au temps  $t_r$ ,  $h_{t_r}$  (exprimée en  $\mu\text{V}$ ) selon l'expression suivante :

$$c_{t_r} = k_v \cdot h_{t_r} \quad (\text{A.7})$$

Nous pouvons retenir que la hauteur du signal au temps  $t_r$  est proportionnelle à la concentration de sonde détectée à ce même temps  $t_r$ .

Si la quantité de molécule sonde injectée est suffisamment diluée, on peut lui appliquer la loi des gaz parfaits et calculer la pression partielle  $P_{t_r}$  de la sonde au temps  $t_r$  :

$$P_{t_r} = c_{t_r} RT = k_v \cdot h_{t_r} RT \quad (\text{A.8})$$

ou encore en posant :

$$\alpha = k_v \cdot RT \quad (\text{A.9})$$

On aboutit à :

$$P_{t_r} = \alpha \cdot h_{t_r} \quad (\text{A.10})$$

Nous pouvons retenir que la hauteur du signal au temps  $t_r$  est proportionnelle à la pression partielle de sonde  $P_{t_r}$  détectée à ce même temps  $t_r$ .

Après la détermination de la pression partielle de la sonde, vient celle de la quantité de sonde adsorbée  $S_{ads}$  ou désorbée  $S_{des}$ . A partir de l'équation 6.5 et de la définition du facteur de réponse molaire volumique du détecteur, la quantité désorbée est alors donnée par :

$$N = \beta \cdot S_{des} \quad (\text{A.11})$$

avec

$$\beta = k_v \cdot \frac{D_m}{m}$$

avec  $\beta$  en  $\mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \mu\text{V} \cdot \text{s})$  et  $S_{des}$  en  $\mu\text{V} \cdot \text{s}$ .



## Annexe B

# Détermination des caractéristiques de l'isotherme de sorption obtenu par CGI-CF

La quantité adsorbée à pression nulle doit être nulle, il est donc nécessaire de procéder à une correction de l'isotherme ainsi obtenue de telle façon que sa partie linéaire extrapolée à pression nulle passe par l'origine. En pratique, la partie linéaire de l'isotherme déterminée ainsi, extrapolée à pression nulle ne passe jamais exactement par l'origine. Cet écart est certainement à attribuer à l'incertitude sur la ligne de base, incertitude qui joue un rôle d'autant plus important que l'on se situe à la fin du chromatogramme.

Pour effectuer cette correction, on linéarise par la méthode des moindres carrés, les tous premiers points de l'isotherme et l'on retranche pour tous les points acquis, l'ordonnée à l'origine trouvée des quantités adsorbées expérimentales.

$$N_{corr} = N_m - N_0 \quad (\text{B.1})$$

L'expérience montre que dans de bonnes conditions, cette correction n'est pas excessive et ne dépasse en général pas 20% de la quantité adsorbée correspondant au premier point de l'isotherme qui correspond à de très faibles pressions, en général inférieures à  $10^{-1}$  Pa.

## L'équation BET

A partir de l'isotherme, il est possible de remonter à la surface spécifique du solide contenu dans la colonne chromatographique. L'équation de Brunauer, Emmett et Teller dite équation BET permet de décrire quantitativement, en général correctement, les isothermes d'adsorption physique de type II dans un domaine de pression relative compris entre 0,05 et 0,30 appelé domaine de validité de l'équation BET. Elle a pour expression :

$$\frac{N}{N_0} = \frac{C_{BET}.x}{(1-x)(1-x+C_{BET}.x)} \quad (\text{B.2})$$

avec  $N$  la quantité d'adsorbable,  $N_0$  la quantité d'adsorbable correspondant à la formation de la monocouche,  $C_{BET}$  une constante dépendant des interactions adsorbant-adsorbable,  $x = P/P_0$  la pression relative d'équilibre et  $P_0$  la pression saturante de l'adsorbable.

L'équation BET est plus souvent utilisée sous sa forme linéaire appelée équation transformée BET :

$$\frac{x}{N(1-x)} = \frac{1}{N_0 \cdot C_{BET}} + \frac{C_{BET} - 1}{N_0 \cdot C_{BET}} \cdot x \quad (B.3)$$

$\frac{x}{N(1-x)}$  varie linéairement avec  $x$  dans le domaine de validité de l'équation BET c'est-à-dire pour des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,30, donc la transformée BET est vérifiée dans ce domaine de pressions relatives.

La pente  $p$  et l'ordonnée à l'origine  $b$  de la droite transformée BET permettent de calculer  $N_0$  et la constante  $C_{BET}$  :

$$C_{BET} = \frac{p}{b} + 1 \quad N_0 = \frac{1}{b \cdot C_{BET}}$$

La constante  $C_{BET}$  est la constante BET adimensionnelle, caractéristique des interactions de surface et dont l'expression est :

$$C_{BET} = K_1 e^{\frac{E_a - E_l}{RT}}$$

où  $K_1$  est une constante de valeur proche de l'unité, tenant compte des coefficients d'adsorption et de désorption,  $E_a$  l'énergie correspondant aux interactions entre la première couche de gaz adsorbée et la surface du solide et  $E_l$  celle entre les différentes couches adsorbées.

La surface spécifique  $s$  est calculée selon le modèle BET à partir de  $N_0$  le nombre de molécules adsorbées à la monocouche,  $\sigma_m$  l'aire moléculaire de l'adsorbable et  $\mathcal{N}$  le nombre d'Avogadro par l'équation :

$$s = \sigma_m \cdot N_0 \cdot \mathcal{N} \quad (B.4)$$

L'équation BET est classiquement utilisée pour les calculs de surface spécifique. Cependant dans le cas de surfaces hétérogènes, un écart notable est observé pour les faibles pressions partielles comme l'illustre la figure B.1.

## Correction de l'adsorption multicouche

Balard [57] a proposé de réécrire l'équation BET pour lui donner une forme analogue à celle de Langmuir. L'équation transformée BET B.3 peut s'écrire sous cette forme :

$$N(1-x) = N_0 \cdot \frac{C \frac{x}{1-x}}{1 + \frac{C_{BET} x}{1-x}} \quad (B.5)$$

En posant  $N' = N(1-x)$  et  $x' = \frac{x}{1-x}$ , on obtient :

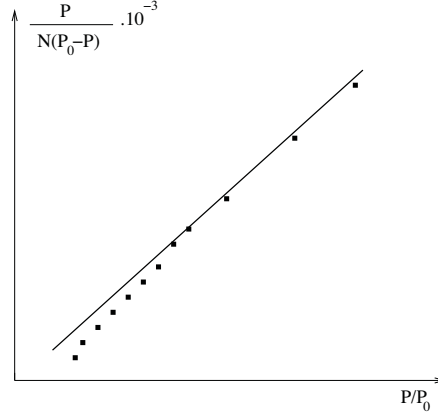


FIG. B.1: Transformée BET de l'isotherme de désorption obtenue par CGI-CF d'une poudre d'alumine

$$N' = N_0 \cdot \frac{C_{BET} x'}{1 + C_{BET} x'} \quad (\text{B.6})$$

Cette dernière expression est analogue à celle de Langmuir pour l'expression d'une isotherme :

$$N = N_0 \frac{B \cdot x}{1 + B \cdot x}$$

L'équation B.6 permet de transformer l'isotherme expérimentale en une isotherme admettant une asymptote aux pressions élevées, type Langmuir en multipliant la quantité adsorbée  $N$  par  $1 - x$  et en divisant la pression relative  $x$  par cette même quantité  $1 - x$ . Elle permet de s'affranchir de l'incertitude aux pressions relatives élevées dûes au manque de points acquis sur le chromatogramme et de l'écart observé aux faibles pressions dû à l'hétérogénéité de surface. La figure B.2 présente une isotherme expérimentale et l'isotherme corrigée de l'adsorption multicouche.

## Transformée inverse de Langmuir

Par ailleurs, dans le cas d'un chromatogramme de CGI-CF obtenu avec la méthode par élution, la pente du front de désorption au voisinage du sommet du pic est très élevée et donc le nombre de points acquis est relativement réduit. Cela entraîne une erreur à la fois sur la surface spécifique et surtout sur la constante BET qui est parfois négative, ce qui n'a aucun sens physique.

Pour déterminer la capacité d'adsorption à la monocouche et donc la surface spécifique ainsi que la constante BET, Balard [57] propose d'avoir recours à un lissage polynomial de la transformée LI en examinant successivement le cas d'une surface homogène et d'une surface hétérogène.

Dans le cas d'une surface homogène, il est possible de transformer l'équation LI de la manière suivante :

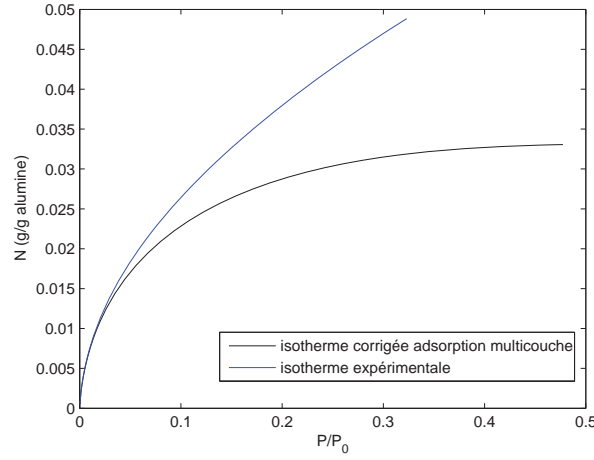


FIG. B.2: Correction de l'adsorption multicouche d'une isotherme expérimentale : cas d'une isotherme expérimentale de l'octane à 35°C sur l'alumine  $\gamma$  BT25, et de l'isotherme corrigée de l'adsorption multicouche

$$N = N_0 \frac{C_{BET}x'}{1 + C_{BET}x'} = N_0 \frac{1}{1 + \frac{1}{C_{BET}x'}} \quad (B.7)$$

En posant  $X = \frac{1}{C_{BET}x'}$ , on obtient :

$$N = N_0 \frac{1}{1 + X} \quad (B.8)$$

Il est alors possible de développer l'équation LI sous la forme d'un développement limité en X au voisinage de 0, c'est à dire quand  $x'$  tend vers l'infini.

$$N = N_0 \sum_{i=0}^{i=k} (-1)^i \left( \frac{1}{C_{BET}.x'} \right)^i \quad (B.9)$$

En posant  $\alpha = \frac{N_0}{C_{BET}^i}$ , on obtient :

$$N = \sum_{i=0}^{i=k} (-1)^i \alpha_i \left( \frac{1}{x'} \right)^i \quad (B.10)$$

Le terme d'ordre 0 est égal à la capacité d'adsorption à la monocouche :

$$\alpha_0 = N_0 \quad (B.11)$$

Le terme d'ordre 1 permet de calculer la constante BET connaissant la capacité d'adsorption à la monocouche.

$$\alpha_1 = \frac{N_0}{C_{BET}} \quad (B.12)$$

---

La constante BET est égale à :

$$C_{BET} = \frac{\alpha_0}{\alpha_1} \quad (\text{B.13})$$

Si la surface est hétérogène et se comporte comme une superposition de  $n$  domaines isoénergétiques, le développement de l'équation LI peut se réécrire sous la forme :

$$N = \sum_{j=1}^{j=n} \frac{N_0^j \cdot C_{BET}^j \cdot x'}{1 + C_{BET}^j \cdot x'} \quad (\text{B.14})$$

$$N = \sum_{j=1}^{j=n} \sum_{i=0}^{i=k} (-1)^i \frac{N_0^j}{(C_{BET}^j)^i} \left( \frac{1}{x'} \right)^i \quad (\text{B.15})$$

En posant :

$$\alpha_i = \sum_{j=1}^{j=n} (-1)^i \frac{N_0^j}{(C_{BET}^j)^i}$$

On obtient :

$$N = \sum_{i=0}^{i=k} \alpha_i \left( \frac{1}{x'} \right)^i \quad (\text{B.16})$$

Le terme d'ordre 0 ( $\alpha_0$ ) correspond à la somme ( $N_0^{tot}$ ) des capacités locales d'adsorption ( $N_0^j$ ) à la monocouche :

$$N_0^{tot} = \alpha_0 = \sum_{j=1}^{j=n} N_0^j \quad (\text{B.17})$$

Le terme d'ordre 1 ( $\alpha_1$ ) à la moyenne des capacités locales d'adsorption ( $N_0^j$ ) pondérées par l'inverse des constantes de Langmuir  $C^j$ .

$$\alpha_1 = \sum_{j=1}^{j=n} \frac{N_0^j}{C^j} \quad (\text{B.18})$$

Dans le cas d'une surface hétérogène, la constante BET est alors égale au rapport, cette constante correspond dans cette équation à la constante LI, constante de Langmuir Inverse, c'est une façon plus valable d'accéder à la constante BET dans le cas d'une surface hétérogène :

$$C_{BET} = \frac{\alpha_0}{\alpha_1} = \frac{N_0^{tot}}{\sum_{j=1}^{j=n} \frac{N_0^j}{C^j}} \quad (\text{B.19})$$

Cette façon de paramétrer l'isotherme de désorption par correction d'adsorption multicouche et d'un lissage polynomial en portant la quantité adsorbée en fonction

---

de l'inverse de la pression corrigée est désignée sous le terme de transformée de Langmuir Inverse ou transformée LI. Cette méthode de paramétrer l'isotherme de désorption par transformée LI, outre de mener à des valeurs plus correctes de la surface spécifique et de la constante BET, procure aussi un test de qualité sur les valeurs expérimentales.

## Annexe C

# Méthodes de résolution des équations

La forme de l'équation est adaptée à une résolution numérique menant à la détermination de la fonction de distribution  $\chi(\varepsilon_c^i)$ .

Les méthodes de résolution sont proposées dans la littérature : la décomposition, la méthode matricielle et la déconvolution.

### La méthode par décomposition

Selon la première méthode, on considère que l'hétérogénéité de surface peut être décrite par un nombre très limité de domaines isoénergétiques, de deux à cinq. On cherche alors à lisser l'isotherme expérimentale ou plutôt sa dérivée logarithmique en choisissant des composantes d'énergie caractéristique d'intensité judicieusement choisies. On ajuste, par itération, les caractéristiques de chaque composante de façon à minimiser l'écart entre la courbe expérimentale et la courbe calculée. La figure C.1 donne un exemple d'une telle décomposition [69, 70].

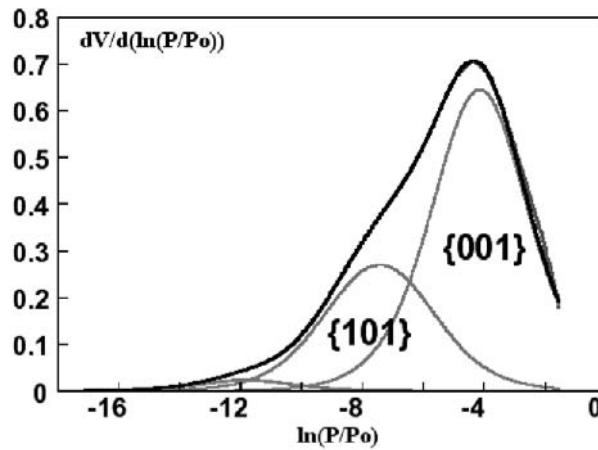


FIG. C.1: Dérivée logarithmique de l'isotherme d'adsorption de l'argon sur une goethite et sa décomposition en trois composantes selon la méthode D.I.S avec attribution des deux composantes principales aux faces cristallines 001 et 101

### La méthode matricielle

Cette méthode repose sur la sélection d'un plus grand nombre de composantes discrètes, d'énergie fixée à l'avance, espacées selon un incrément fixe sur l'échelle des énergies. La résolution de l'équation se réduit alors à un système de  $n$  équations linéaires à  $n$  inconnues :

$$\begin{aligned}
 N(P_m^{\min}, T_m) &= N_0 \sum_{i=1}^n \theta(\epsilon_c^i, P_m^{\min}, T_m) \cdot \chi(\epsilon_c^i) \\
 \dots\dots\dots \\
 N(P_m^j, T_m) &= N_0 \cdot \sum_{i=1}^n \theta(\epsilon_c^i, P_m^j, T_m) \cdot \chi(\epsilon_c^i) \\
 \dots\dots\dots \\
 N(P_m^{\max}, T_m) &= N_0 \cdot \sum_{i=1}^n \theta(\epsilon_c^i, P_m^{\max}, T_m) \cdot \chi(\epsilon_c^i)
 \end{aligned}$$

De prime abord, la résolution paraît peu simple. Mais cette façon d'aborder le problème qui a été adoptée par nombre d'auteurs présente toujours l'inconvénient d'admettre une distribution discrète des sites d'adsorption, mais aussi d'être sensible à de faibles variations des valeurs expérimentales qui peuvent induire des variations considérables des coefficients de la fonction de distribution. Mais s'agissant d'un problème mal conditionné, les méthodes de résolution nécessitent d'avoir recours à un critère de convergence [71], [72]. La figure C.2 illustre l'influence de la valeur de ce paramètre sur l'aspect de la fonction de distribution calculée. La fonction théorique est reproduite sur la figure C.3.

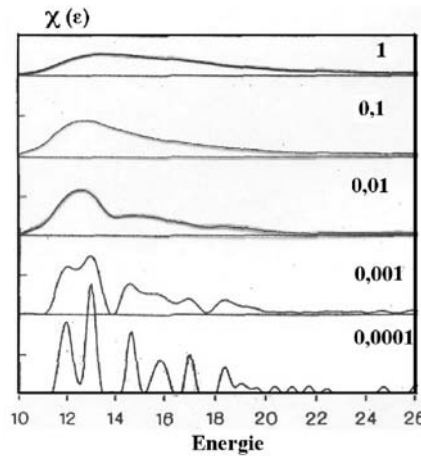


FIG. C.2: Evolution de la fonction de distribution calculée à partir d'une isotherme simulée en fonction du paramètre de régularisation d'après Szombathely, 1992

Nous constatons que l'aspect de la fonction de distribution varie considérablement en fonction de la valeur du paramètre de régularisation. Pour une valeur égale à 0,01, les auteurs obtiennent une fonction de distribution voisine de la fonction de distribution théorique initiale représentée sur la figure C.3. Nous voyons que ce test, effectué



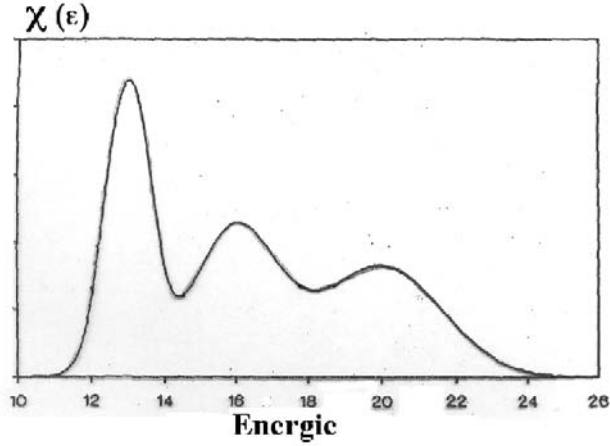


FIG. C.3: Fonction de distribution théorique calculée à partir d'une isotherme simulée

sur une isotherme simulée, illustre de façon exemplaire les difficultés rencontrées dans la résolution de l'équation intégrale par la méthode matricielle et notamment l'absence de toute solution unique.

### La méthode par déconvolution

Cette méthode prend en compte que l'équation intégrale rappelée ci-dessous décrivant l'adsorption sur une surface hétérogène peut être considérée comme un produit de convolution [73].

$$N(P_m, T_m) = N_0 \int_{\varepsilon_c^{min}}^{\varepsilon_c^{max}} \theta_r(\varepsilon_c, P_m, T_m) \cdot \chi(\varepsilon_c) \cdot d\varepsilon_c \quad (C.1)$$

Les produits de convolution trouvent de nombreuses applications dans le domaine du traitement du signal et de l'instrumentation. C'est une équation qui relie le signal entrant dans un instrument au signal de sortie, au travers de la fonction de transfert qui caractérise l'instrument. Dans notre cas, la fonction de sortie est l'isotherme expérimentale, la fonction d'entrée est la fonction de distribution et la fonction de transfert est l'isotherme locale.

Si le calcul de la fonction de sortie connaissant la fonction d'entrée et la fonction de transfert -opération de convolution- est aisée, il n'en va pas de même de l'opération inverse ou déconvolution.

L'analogie avec l'optique permet d'explicitier cette difficulté. En optique, la fonction de sortie est l'image, la fonction d'entrée est l'objet qui est observé au travers d'un instrument d'optique lunette ou télescope. A cause du phénomène de diffraction notamment, mais aussi des défauts de l'optique ou des perturbations atmosphériques, un point de l'image reçoit de la lumière provenant de plusieurs points de l'objet. Intuitivement, on considère que l'image est une représentation fidèle de l'objet. Ceci ne serait valable si l'optique s'appliquait toujours, mais c'est une approximation. Il est possible d'améliorer une image par traitement numérique, mais, même améliorée,

---

elle reste toujours une représentation approchée de l'objet.

En conséquence, les fonctions de distribution des énergies d'adsorption obtenues par déconvolution ou toutes autres méthodes n'ont aucun caractère absolu, mais présentent un intérêt notable pour suivre de façon comparative, l'évolution de l'hétérogénéité de surface en fonction d'un traitement chimique, par exemple.

Pour revenir à la résolution de l'équation intégrale, l'approche par déconvolution présente l'avantage de ne supposer une distribution discrète des sites d'adsorption, comme la méthode matricielle ou par décomposition.

Mais nous verrons aussi qu'elle n'échappe pas au problème de l'instabilité de la solution telle que nous l'avons évoquée ci-dessus pour les autres méthodes numériques et qu'il nous faudra trouver un moyen de séparer la contribution de l'hétérogénéité de surface, de celle du bruit expérimental.

L'équation intégrale ne peut être simplement résolue avec la fonction de transfert choisie  $(\theta_r(\varepsilon_c, P, T))$  du type Langmuir. De nombreux auteurs décrivent des solutions approchées passant par une approximation de l'isotherme locale dans l'espace des énergies caractéristiques  $\varepsilon_c$  des sites d'adsorption.

Toutes les méthodes proposées dans la littérature (comme celles du CA, LogA, LogA2, ASA...), sauf celle de Rudzinski et Jagiello, passent par la césure de l'intégrale C.1 en deux terme selon l'équation suivante :

$$N(P_m, T_m) = N_0 \int_{\varepsilon_c^{min}}^{\varepsilon_c^m} \theta_r(\varepsilon_c, P_m, T_m) \cdot \chi(\varepsilon_c) \cdot d\varepsilon_c + N_0 \int_{\varepsilon_c^m}^{\varepsilon_c^{max}} \theta_r(\varepsilon_c, P_m, T_m) \cdot \chi(\varepsilon_c) \cdot d\varepsilon_c \quad (C.2)$$

avec  $\varepsilon_c^m$  l'énergie des sites, que nous appellerons l'énergie caractéristique de mesure, pour lesquels la pression caractéristique  $P_c$  est égale à la pression de mesure, pression à laquelle leurs taux de recouvrement est égal à 1/2.

La forme approchée la plus simple de l'isotherme locale est l'approximation de la condensation.

## Annexe D

# Approximations de Rudzinski-Jagiello

En dérivant l'isotherme par rapport à l'énergie caractéristique  $\varepsilon_c^m$  correspondant à la pression de mesure  $P_m$ , comme nous l'avons pratiqué précédemment pour le calcul de la FDCA, nous obtenons l'équation :

$$\left( \frac{\partial N(P_m, T_m)}{\partial \varepsilon_c^m} \right) = N_0 \int_{\varepsilon_c^{min}}^{\varepsilon_c^{max}} \left( \frac{\partial(\theta(\varepsilon_c, P_m, T_m))}{\partial \varepsilon_c^m} \right) \chi(\varepsilon_c) d\varepsilon_c \quad (D.1)$$

Cette dérivée de l'isotherme locale en fonction de l'énergie caractéristique du site  $\varepsilon_c^m$  a la forme d'une courbe en cloche, présentant un maximum à l'énergie  $\varepsilon_c^m$  et s'annule assez rapidement de part et d'autre de ce maximum.

Il en va de même pour le produit  $\partial\theta/\partial\varepsilon_c \cdot \chi(\varepsilon_c)$ . Ceci rend possible le remplacement de  $\chi(\varepsilon_c)$  par son développement limité autour de  $\varepsilon_c^m$  :

$$\chi(\varepsilon_c) = \chi^{(0)}(\varepsilon_c^m) + (\varepsilon_c - \varepsilon_c^m) \chi^{(1)}(\varepsilon_c^m) + \frac{(\varepsilon_c - \varepsilon_c^m)^2}{2!} \chi^{(2)}(\varepsilon_c^m) + \dots + \frac{(\varepsilon_c - \varepsilon_c^m)^n}{n!} \chi^{(n)}(\varepsilon_c^m) + \dots \quad (D.2)$$

ou, autrement écrit :

$$\chi(\varepsilon_c) = \sum_{i=0}^{+\infty} \frac{(\varepsilon_c - \varepsilon_c^m)^i}{i!} \chi^{(i)}(\varepsilon_c^m) \quad (D.3)$$

Nous allons alors réécrire l'intégrale D.1 sous la forme :

$$\left( \frac{\partial N(P_m, T_m)}{\partial \varepsilon_c^m} \right) = N_0 \int_{\varepsilon_c^{min}}^{\varepsilon_c^{max}} \left( \frac{\partial(\theta(\varepsilon_c, P_m, T_m))}{\partial \varepsilon_c^m} \right) \sum_{i=0}^{+\infty} \frac{(\varepsilon_c - \varepsilon_c^m)^i}{i!} \chi^{(i)}(\varepsilon_c^m) d\varepsilon_c \quad (D.4)$$

ou encore, sous la forme :

---


$$\left(\frac{\partial N(P_m, T_m)}{\partial \varepsilon_c^m}\right) = N_0 \sum_{i=0}^{+\infty} \chi^{(i)}(\varepsilon_c^m) \int_{\varepsilon_c^{min}}^{\varepsilon_c^{max}} \left(\frac{\partial(\theta(\varepsilon_c, P_m, T_m))}{\partial \varepsilon_c^m}\right) \frac{(\varepsilon_c - \varepsilon_c^m)^i}{i!} d\varepsilon_c \quad (D.5)$$

ou encore :

$$\left(\frac{\partial N(P_m, T_m)}{\partial \varepsilon_c^m}\right) = N_0 \sum_{i=0}^{+\infty} \chi^{(i)}(\varepsilon_c^m) C_i d\varepsilon_c \quad (D.6)$$

Les coefficients  $C_i$  de cette série sont donnés par les intégrales suivantes :

$$C_i = \int_{\varepsilon_c^{min}}^{\varepsilon_c^{max}} \left(\frac{\partial(\theta(\varepsilon_c, P_m, T_m))}{\partial \varepsilon_c^m}\right) \frac{(\varepsilon_c - \varepsilon_c^m)^i}{i!} d\varepsilon_c \quad (D.7)$$

Ces coefficients ont pour valeurs [74] :

$$C_0 = 0 \quad C_{2j} = 2 \frac{(kT)^{2j}}{(2j)!} (2^{2j} - 1) \cdot \pi^{2j} \cdot B_{2j} \quad (D.8)$$

Les coefficients d'ordres impairs sont négligeables.

Dans l'équation D.6, seul le terme de gauche nous est connu, alors que nous cherchons à calculer le contenu du terme de droite. Pour résoudre ce problème, nous avons rapproché les équations 6.27 et D.6 qui mènent à l'équation suivante :

$$\chi_{CA}(\varepsilon_c^m) = \sum_{j=0}^{+\infty} \chi^{(2j)}(\varepsilon_c^m) \cdot C_{2j} \quad (D.9)$$

Ainsi la fonction de distribution recherchée (premier terme du développement limité) est égale à :

$$\chi(\varepsilon_c^m) = \chi_{CA}(\varepsilon_c^m) - \sum_{j=1}^{+\infty} \chi^{(2j)}(\varepsilon_c^m) \cdot C_{2j} \quad (D.10)$$

Nous avons donc exprimé la fonction de distribution en énergie des sites à partir de celle obtenue par l'approximation de la condensation et de ses dérivées  $2j^{imes}$ . Si nous nous limitons à l'ordre zéro, nous retrouvons la solution approchée de la condensation :

$$\chi(\varepsilon_c^m) = \chi_{CA}(\varepsilon_c^m) \quad (D.11)$$

Mais par simple dérivation de l'expression D.10, nous pouvons également exprimer les dérivées  $2k^{emes}$  de  $\chi(\varepsilon_c^m)$  en fonction des dérivées  $2k^{emes}$  de  $\chi_{CA}(\varepsilon_c^m)$  :

---


$$\chi^{(2k)}(\varepsilon_c^m) = \chi_{CA}^{(2k)}(\varepsilon_c^m) - \sum_{j=1}^{+\infty} \chi^{(2k+2j)}(\varepsilon_c^m) \cdot C_{2j} \quad (\text{D.12})$$

Il est possible de remplacer de façon itérative toutes les dérivées  $2k^{emes}$  de  $\chi(\varepsilon_c^m)$  par des dérivées de  $\chi_{CA}(\varepsilon_c^m)$ , en procédant de proche en proche. L'approximation de Rudzinski et Jagiello consiste à se limiter à l'ordre deux, nous avons alors :

$$\chi(\varepsilon_c^m) = \chi_{CA}(\varepsilon_c^m) - (C_1 + C_2) \cdot \chi_{CA}^{(2)}(\varepsilon_c^m) \quad (\text{D.13})$$

Mais en répétant indéfiniment ce remplacement, nous obtenons une expression des Fonctions de Distribution selon Rudzinski et Jagiello  $\chi^{(2k)}(\varepsilon_c^m)$  d'ordre n, que nous noterons FDRJ[n], uniquement à partir des n dérivées  $2j^{iemes}$  de  $\chi_{CA}(\varepsilon_c^m)$  :

$$\chi(\varepsilon_c^m) = \sum_{j=0}^n b_{2j} \cdot \chi_{CA}^{(2j)}(\varepsilon_c^m) \quad (\text{D.14})$$

avec

$$b_0 = 0 \quad b_{2j} = (-1)^j \cdot \frac{\pi^{2j}}{(2j+1)!}$$

L'application de cette équation au calcul des fonctions de distribution en énergie des sites d'adsorption suppose donc de trouver une méthode de dérivation multiple fiable permettant notamment de séparer la contribution du signal de celle du bruit instrumental. Cela fait l'objet de ce qui va être décrit maintenant.

Rudzinski et Jagiello ont proposé une méthode pour le calcul des fonctions de distribution mais leur approche n'échappe pas au problème de l'instabilité de la solution liée à l'amplification de la contribution du bruit expérimental ainsi que des défauts liés aux procédés de calcul.

Ce problème de la distinction entre le signal et le bruit expérimental a amené Balard [57] à proposer un nouveau protocole de calcul des FDRJ [75, 76]. Compte-tenu de la forme de la FDCA, il a envisagé de recourir à une série de Fourier dans l'expression D.15 pour lisser les données expérimentales et effectuer la dérivation multiple exigée par la méthode de Rudzinski-Jagiello [50].

$$\chi_{CA}(\varepsilon_c) = A_0 + \sum_{n=1}^N A_n \sin(nw\varepsilon_c) + \sum_{n=0}^N B_n \cos(nw\varepsilon_c) \quad (\text{D.15})$$

A partir de cette série de Fourier seront calculées les dérivées d'ordres pairs, ce qui nous permet d'accéder aux approximations d'ordre 2 et 4 de la fonction de distribution des énergies d'adsorption.

Mais, pour pouvoir effectuer le lissage par une série de Fourier, il nous faut considérer la FDCA comme une portion d'une fonction périodique correspondant à une seule période de celle-ci. Pour éviter toute discontinuité qui ne peut qu'introduire des harmoniques supérieurs dans le spectre de la transformée de Fourier de la FDCA, il est

nécessaire d'extrapoler cette fonction à droite et à gauche de telle façon qu'elle rejoigne l'axe des abscisses de manière progressive au même niveau. Ceci est réalisé en extrapolant la FDCA à l'aide de branches de FDCA vers les basses énergies selon le protocole décrit ci-dessus et à gauche avec une fonction exponentielle, l'ajustement se faisant par itérations successives (méthode du simplex), comme l'illustre la figure D.1 [52].

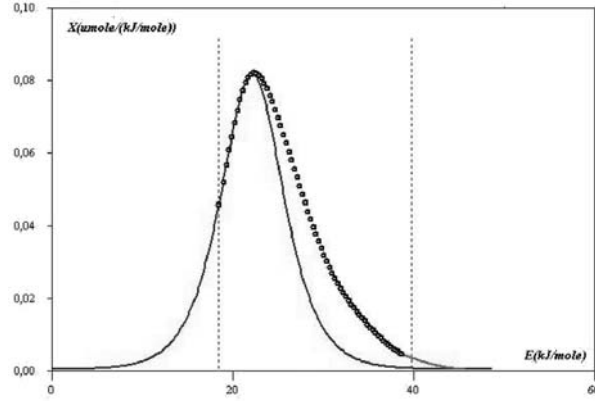


FIG. D.1: Extrapolation droite et gauche à zéro de la FDCA expérimentale, obtenue pour un noir de carbone avec la sonde pyridine

Pour obtenir une portion de fonction périodique, les points expérimentaux et extrapolés correspondant aux deux sont fusionnés en un seul set de données comme le montre la figure D.2 [52].

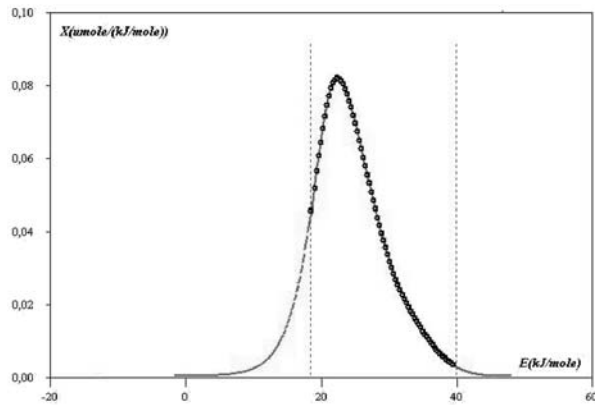


FIG. D.2: Représentation de la FDCA extrapolée obtenue pour un noir de carbone avec la pyridine

Il faut noter que le rapport de l'aire sous la FDCA homogène, utilisée pour réaliser l'extrapolation à gauche, à l'aire totale sous la FDCA extrapolée, permet de déterminer l'indice d'hétérogénéité de la surface.

Par ailleurs, sur les deux dernières figures ainsi que sur les suivantes, les deux lignes verticales pointillées délimitent la fenêtre des données, plus cette fenêtre est large plus la fonction de distribution calculée sera pertinente, l'influence des parties extrapolées diminuant.

Dans l'étape suivante, la FDCA extrapolée est lissée par une série de Fourier. Comme nous pouvons le voir sur la figure D.3, la série calculée lisse parfaitement la courbe expérimentale [52].

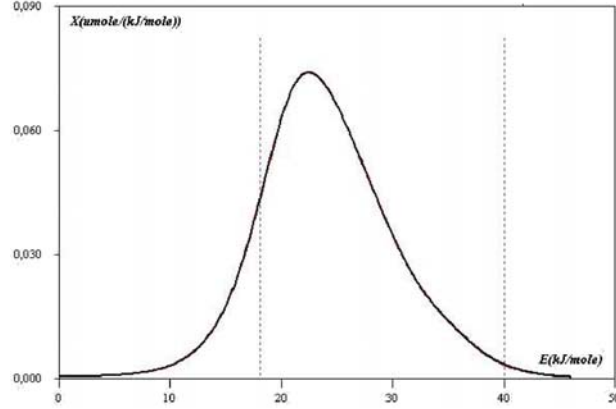


FIG. D.3: Lissage de la FDCA par transformée de inverse de Fourier pour un noir de carbone avec la sonde pyridine

En vue de calculer les fonctions de distribution selon l'approximation de Rudzinski-Jagiello, les dérivées de la FDCA peuvent être très facilement obtenues par dérivation de la série de Fourier lissant la FDCA extrapolée comme le montre l'expression D.16.

$$\frac{\partial \chi_{CA}^{2j}}{\partial \varepsilon} = (-1)^j (nw)^{2j} \sum_1^n A_n \sin(nw\varepsilon_c) + B_n \cos(nw\varepsilon_c) \quad (D.16)$$

Nous voyons que les termes des séries dérivées paires sont obtenus simplement par multiplication des termes de la série lissant la FDCA par le facteur  $(nw)^{2j}$  et que, par la même, la contribution des harmoniques supérieurs augmente avec l'ordre de la dérivation égal à  $2j$ . Cela est illustré par la figure D.4 qui donne la transformée de Fourier de la dérivée seconde de la FDCA.

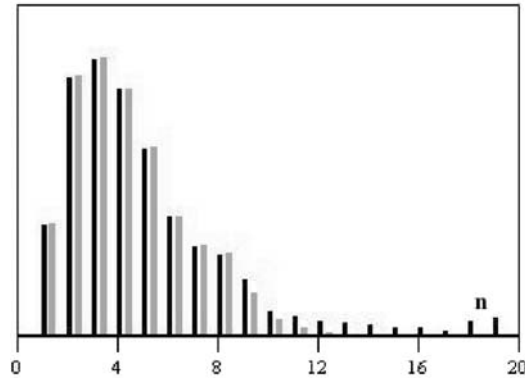


FIG. D.4: Transformée de Fourier de la dérivée seconde de la FDCA

Nous voyons que le spectre des modules passe par un maximum puis décroît lentement. Cette amplification des harmoniques supérieurs est d'autant plus grande que

l'ordre de dérivation est élevé, ce qui est évident dans la mesure où les dérivations multiples ne peuvent qu'accroître la contribution du bruit de fond.

Il est nécessaire de retrancher cette contribution du bruit de telle façon que ne soit gardée que celle qui provient de l'hétérogénéité. Pour ce faire, le programme développé par H. Balard, permet de modifier l'intensité de chaque raie du spectre de telle façon que la contribution des harmoniques supérieurs soit atténuée voire annulée. Le spectre filtré correspond aux lignes grisées de la figure D.4.

Dans l'étape suivante, les dérivées paires de la FDCA sont recalculées à partir des spectres filtrés de la manière indiquée ci-dessus, en gardant le rapport des coefficients A et B constant, c'est-à-dire que l'on admet l'invariance du spectre des phases. La figure D.5 présente les FDRJ d'ordre 0, 2 et 4 calculées pour la désorption de.

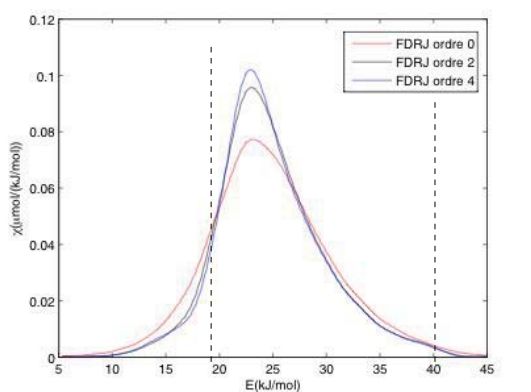


FIG. D.5: FDRJ d'ordre 0, 2 et 4 calculées pour la désorption de l'octane sur l'alumine  $\gamma$  BT25

Le filtrage n'est pas totalement suffisant pour occulter totalement la contribution du bruit de fond. Pour pallier cette difficulté, nous recourons à la technique d'accumulation de signaux telle qu'elle est très classiquement utilisée en spectroscopie RMN ou IR en cumulant les FDRJ obtenues à partir de retraitements successifs de la FDCA, ce qui permet d'atténuer le caractère nécessairement subjectif de cette opération.

En cumulant ainsi plusieurs FDRJ, il est possible d'obtenir un signal moyen correspondant essentiellement à la contribution de l'hétérogénéité de la surface analysée. La figure D.6 [52] en donne un exemple, elle regroupe l'accumulation sur un même graphique de cinq FDRJ d'ordre 0, 2 et 4. Elle souligne la variabilité non négligeable d'un traitement de la FDCA à un autre.

Après tri des points, regroupement et lissage par un spline cubique, nous obtenons une courbe moyenne lissée qui correspond essentiellement à la contribution de l'hétérogénéité superficielle du solide. Un exemple des FDRJ d'ordre 0, 2 et 4 ainsi calculées est présenté sur la figure D.7.

Il faut retenir que cette méthode présente tout d'abord l'avantage majeur de procurer un moyen de discrimination entre la contribution liée à l'hétérogénéité de



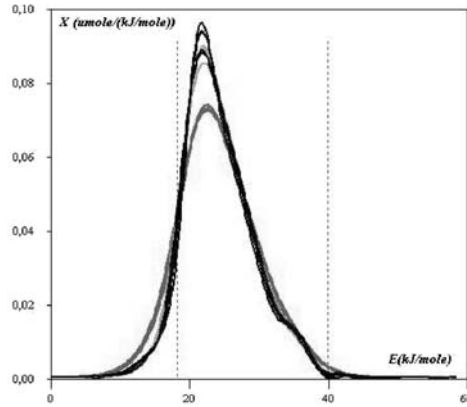


FIG. D.6: Accumulation de cinq FDRJ d'ordre 0, 2 et 4, calculées pour un noir de carbone avec la pyridine

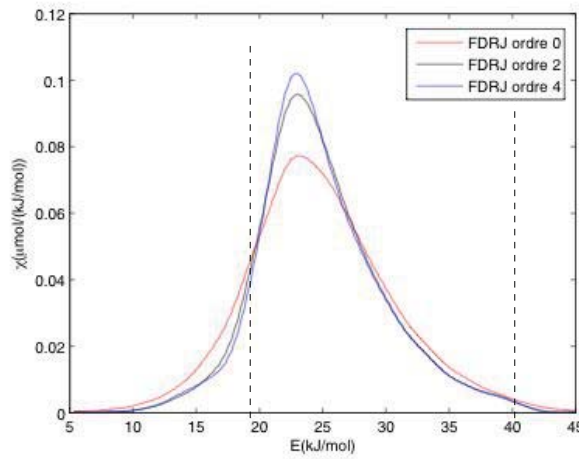


FIG. D.7: FDRJ d'ordre 0, 2 et 4 obtenues par accumulation de trois FDRJ d'ordre 0, 2 et 4 puis regroupement et lissage calculées pour l'alumine  $\gamma$  BT25 avec la sonde octane

surface et celle du bruit instrumental. En effet, dans le spectre de la dérivée 2<sup>eme</sup> de la FDCA, les harmoniques inférieurs sont principalement liés à la forme de la FDCA et donc à l'hétérogénéité de la surface, tandis que les harmoniques supérieurs sont beaucoup plus influencés par le bruit instrumental. Et puis cette méthode permet également, après accumulation, regroupement et lissage des FDRJ moyennes d'ordre 2 et 4 raisonnablement représentatives de l'hétérogénéité superficielle du solide. Une méthode de simulation d'isothermes complexes a de plus permis de vérifier la validité et la robustesse de la méthode vis à vis du bruit instrumental et de calcul.

---

## Annexe E

### Comparaison des isothermes de sorption obtenues en CGI-CF et DVS

La figure E.1 donne les isothermes de sorption de vapeurs d'octane et de toluène, par unité de masse, obtenues pour les aluminines  $\gamma$  et  $\alpha$  en CGI-CF et DVS.

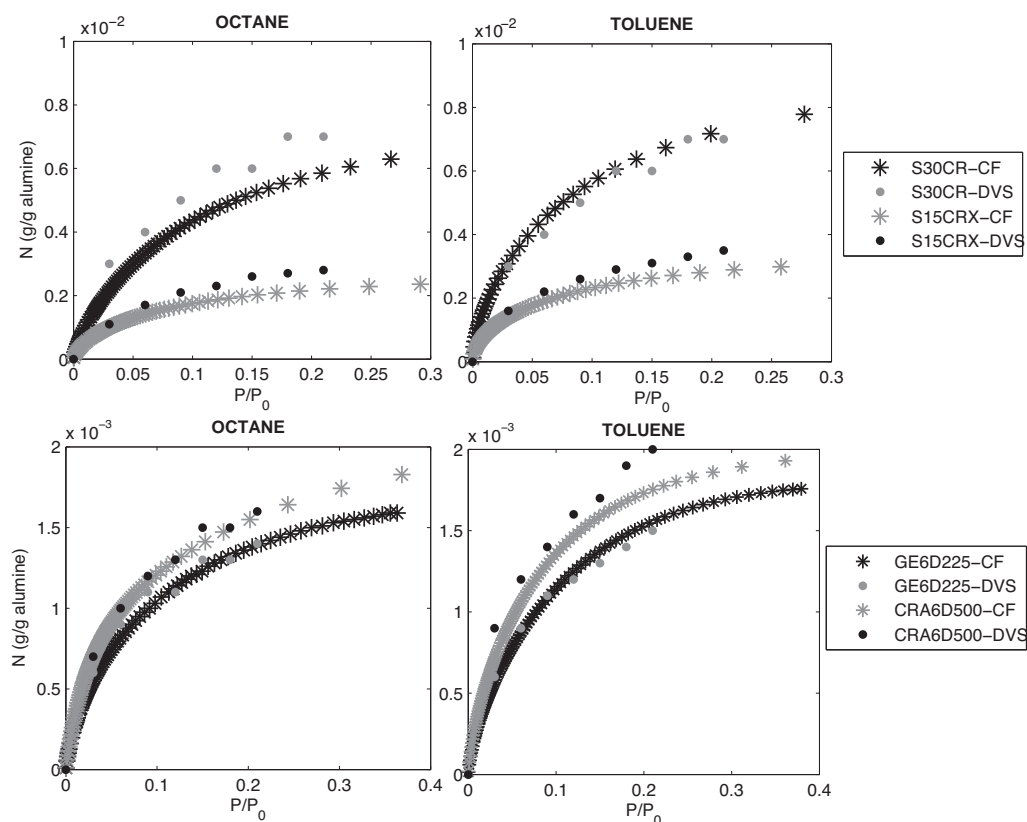


FIG. E.1: Isothermes de sorption, par unité de masse, de l'octane et du toluène, obtenues pour les aluminines  $\gamma$  et  $\alpha$  par CGI-CF et DVS

---

## Annexe F

# Effet du dopage et du lavage sur les isothermes par unité de masse obtenues en DVS

La figure F.1 donne les isothermes d'adsorption de vapeurs d'octane et de toluène, par unité de masse, obtenues pour les alumines  $\gamma$  et  $\alpha$  DVS.

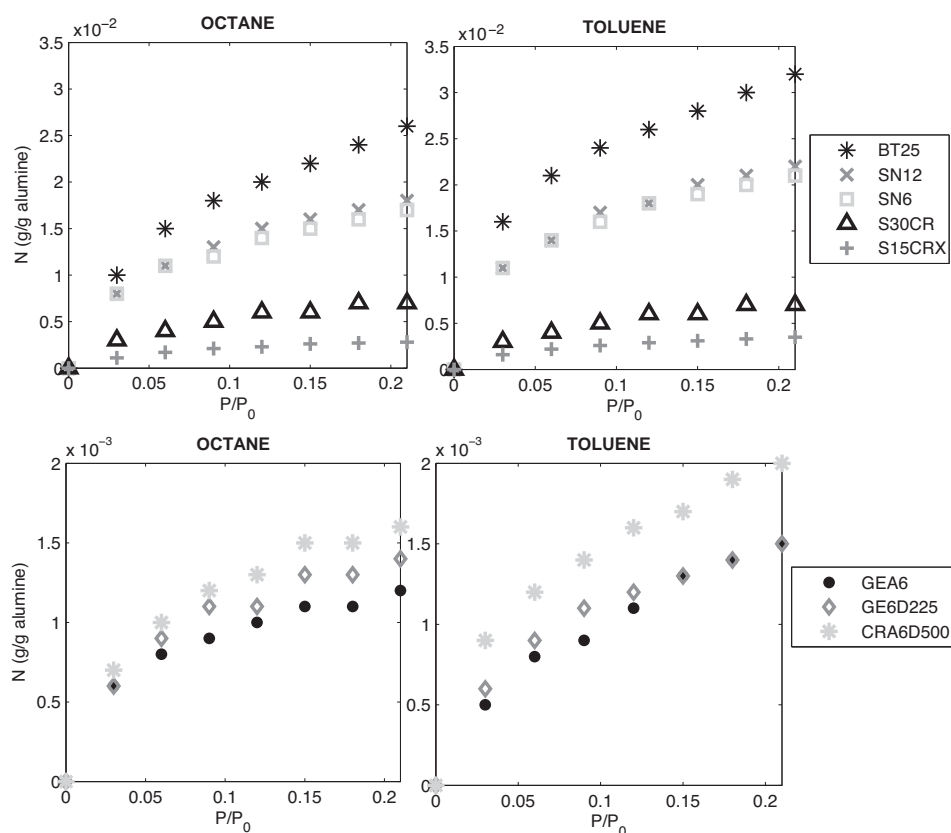


FIG. F.1: Isothermes de sorption, par unité de masse, de l'octane et du toluène, obtenues pour les alumines  $\gamma$  et  $\alpha$  par DVS

---

## Annexe G

# Effet du dopage et du lavage sur les isothermes par unité de surface obtenues en DVS

La figure G.1 donne les isothermes d'adsorption de vapeurs d'octane et de toluène, par unité de surface, obtenues pour les aluminés  $\gamma$  et  $\alpha$  DVS.

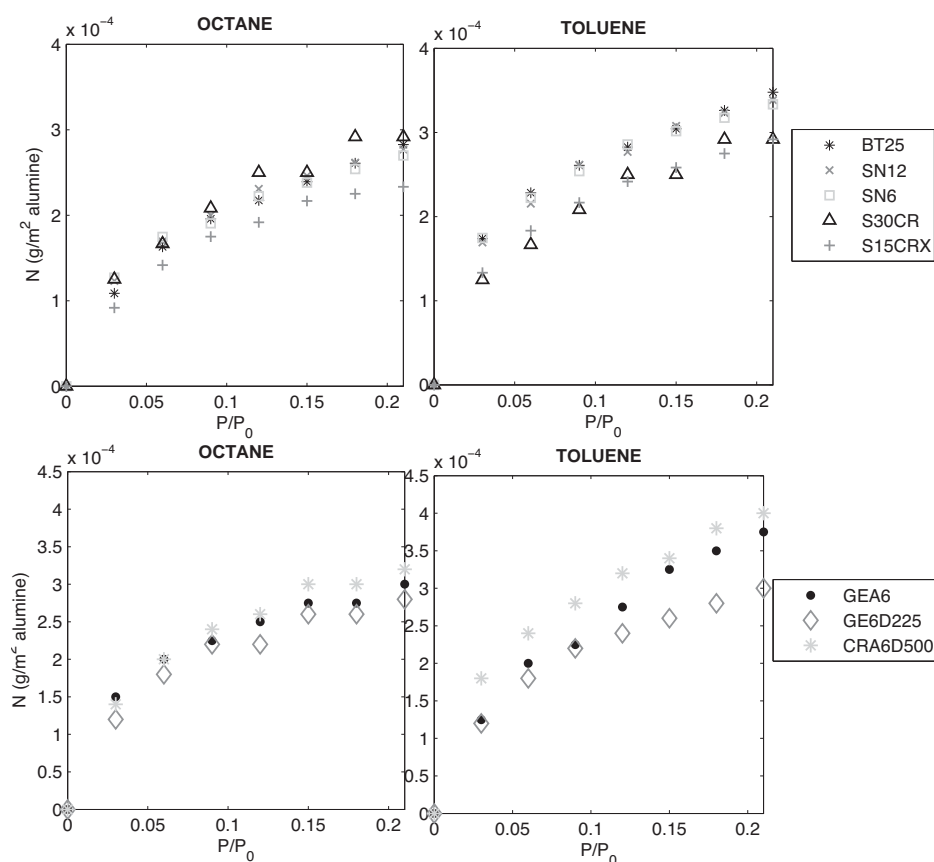


FIG. G.1: Isothermes de sorption, par unité de masse, de l'octane et du toluène, obtenues pour les aluminés  $\gamma$  et  $\alpha$  par DVS

## **RESUME :**

La chromatographie gazeuse inverse (CGI) est une méthode reconnue pour la caractérisation de surface des poudres. La CGI à dilution infinie, correspondant au début de l'isotherme de sorption, a permis de mettre en évidence les nombreuses différences des propriétés de surface de deux formes cristallographiques d'alumines. D'autre part, l'influence de facteurs tels la présence d'exogènes en surface, l'impact du dopage en magnésie, du broyage, de la taille des cristallites ou d'un traitement thermique, a été examinée. La CGI à concentration finie a conduit au tracé d'isothermes de sorption de sondes organiques et au calcul de l'énergie de surface des solides ainsi qu'au tracé de fonctions de distribution reflétant l'hétérogénéité de surface des poudres étudiées. Grâce au couplage d'un générateur d'humidité à la technique de CGI-CF, il a été possible d'étudier l'évolution de l'hétérogénéité de surface des alumines en fonction de l'humidité.

## **ABSTRACT :**

Inverse gas chromatography (IGC) has become a recognised method for characterising the surface properties of powders and is used here to examine a range of aluminas. Infinite dilution IGC, which corresponds to working at the initial part of an adsorption isotherm, shows many differences in the surface properties of the two crystallographic forms of alumina. In addition it has allowed examining the influence of various factors such as the presence of surface exogenes (sulphur, alkaline ions, alkaline earths), the effect of doping by magnesium oxide, the size of the crystallites and prior processing by calcination or grinding. Finite concentration IGC allows measuring adsorption isotherms and also calculating the distribution functions, which show the heterogeneity of the surfaces of the powders used. Changes in surface heterogeneity of the aluminas studied as a function of carrier gas humidity has also been made possible by coupling a humidity generator with FC-IGC.